



Etude des propriétés hygroscopiques des aérosols atmosphériques

Vincent Michaud

► To cite this version:

Vincent Michaud. Etude des propriétés hygroscopiques des aérosols atmosphériques. Physique Atmosphérique et Océanique [physics.ao-ph]. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2009. Français. NNT : 2009CLF21997 . tel-00724536

HAL Id: tel-00724536

<https://theses.hal.science/tel-00724536>

Submitted on 21 Aug 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N°d'Ordre : D.U. 1997

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° 627

THESE

Présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR D'UNIVERSITE
(Spécialité Physique et Chimie de l'Atmosphère)

Par

Vincent MICHAUD

Titulaire du Master spécialité PhysicoChimie de l'Atmosphère et du Climat (PCAC)

Etude des propriétés hygroscopiques des aérosols atmosphériques.

Soutenue publiquement le 10 décembre 2009 devant la commission d'examen:

Président	Alfons Schwarzenboeck (LaMP, Clermont Ferrand)
Rapporteurs	Christian George (IRCE, Lyon) Jean Sciare (LSCE, Gif sur Yvette)
Examineur	Wahid Mellouki (ICARE, Orléans)
Directeurs de thèse	Paolo LAJ (LaMP, Clermont-Ferrand) Karine SELLEGRI (LaMP, Clermont-Ferrand)

Remerciements

En premier lieu, je souhaite remercier Nadine Chaumerliac et Wolfram Wobrock, directeurs successifs du LaMP, de m'avoir accueilli dans le laboratoire, ainsi que tous les membres de mon jury qui ont consacré de leur temps pour juger mon travail et me conseiller.

Je tiens à remercier ensuite Paolo Laj et Karine Sellegri, mes directeurs de thèse, qui m'ont permis de réaliser cette thèse. Au cours de ces 3 années, ils ont su, par leur écoute, leur soutien et leur aide, entretenir ma motivation ainsi que mon intérêt pour les sciences atmosphériques. Chacun à leur manière, ils ont fait en sorte que cette thèse se déroule dans les meilleures conditions. Pour tout cela ainsi que pour la confiance qu'ils m'ont accordée, je les en remercie chaleureusement.

Une thèse, bien qu'étant une période unique et relativement personnelle, ne peut se dérouler sans l'aide de nombreuses personnes. A ce titre, je tiens à remercier l'ensemble des équipes scientifiques et techniques du LaMP, plus particulièrement les différents ingénieurs et techniciens (Laurent, David, Christophe, Jean-Marc, Olivier, Marion, Pierre, Ralph et tous ceux que j'oublie) qui se sont succédés au laboratoire. C'est grâce à ces personnes que les divers instruments fonctionnent et que les campagnes se déroulent correctement. Un grand merci à eux!

Je tiens à remercier ensuite toutes les promotions de doctorants qui se sont succédées au cours de ces trois années dans la pièce 8220, pièce dans laquelle la bonne humeur et la convivialité semblent avoir élu domicile *ad vitam aeternam*. Il y a ceux qui étaient là à mon arrivée. Paolo, dont les travaux ont initié les miens, et qui a pris le temps de répondre à mes nombreuses questions. Hervé, avec qui j'ai partagé des fous rires inoubliables, et qui m'a également fait découvrir les "joies" de la programmation et a toujours été une précieuse mine d'informations. Lauréline, qui a apporté une touche de classe, de féminité et de décoration dans cette pièce de brutes. Il y a également Guillaume M., arrivé en même tant que moi, après notre DEA. Il y a enfin tous ceux qui sont arrivés après moi. Julien, Boris, Maxime. Merci à tous pour tout ces bons moments passés ensemble.

De la même manière, je remercie les doctorants du bâtiment 5 (Mathieu, Guillaume P., Céline, Fred, Yoann et Laurent L.), avec qui les contacts furent plus rares mais tout aussi chaleureux.

Enfin, je ne peux écrire ces remerciements sans avoir une pensée particulière pour les membres de ma famille, trop souvent négligés de ma part à cause de ce travail. Je tiens donc à remercier mon père, qui m'a transmis l'amour des sciences et qui m'a permis de réaliser ces études qu'il n'a pas pu faire, ma mère, qui m'a donné le goût de la nature et qui a toujours voulu avoir un docteur dans la famille (Tu n'avais pas précisé dans quel domaine, M'man). Merci à vous deux!

Je remercie également mes grands parents, véritables puits de connaissances dans de nombreux domaines, et mes trois frères et sœurs, sources inépuisables de fous rires. Merci à vous tous!

Pour terminer, je tiens à remercier Emmanuelle, ma future épouse, qui me supporte depuis 6 ans déjà, qui m'a toujours soutenu dans les moments difficiles, quand la motivation s'envolait, quand la mauvaise humeur s'installait. Mais surtout qui est toujours présente pour partager les moments de joie et de bonheur. Merci à toi d'être là et rendez-vous le 22 Mai 2010.

Merci

"Il ne tombe pas une feuille sans que sa chute n'affecte le monde."

Francis Thomson

Sommaire

Introduction	11
1. Etat des connaissances	17
1.1. Aérosol : de la formation au dépôt	17
1.1.1. Mécanismes de formation des aérosols	17
1.1.2. Caractéristiques physico-chimiques des aérosols	19
1.1.2.1. Taille et concentration	19
1.1.2.2. Composition	20
1.1.3. Propriétés optiques et effets sur la santé	22
1.1.4. Mécanismes de dépôts des aérosols	23
1.2. Les Aérosols Organiques Secondaires (AOS)	23
1.2.1. Les sources d'aérosol organique secondaire	24
1.2.1.1. Sources biogéniques	24
1.2.1.2. Sources anthropiques	25
1.2.2. Formation et vieillissement des AOS	25
1.2.2.1. Formation	25
1.2.2.2. Vieillissement	26
1.2.3. Propriétés physico-chimiques des AOS	27
1.3. Propriétés hygroscopiques des aérosols	27
1.3.1. Théorie de Köhler	28
1.3.2. Croissance hygroscopique en sous-saturation	30
1.3.2.1. Croissance hygroscopique d'aérosols purs	30
1.3.2.2. Croissance hygroscopique d'aérosols complexes	33
1.3.2.3. Croissance hygroscopique mesurée pour certains composés/familles	34
1.3.2.4. Hygroscopicité des AOS	36
1.3.2.5. Impact du vieillissement sur l'hygroscopicité des AOS	36
1.3.2.6. Mesures expérimentales de la croissance hygroscopique en atmosphère naturelle	36
1.3.3. Croissance hygroscopique en sursaturation et propriétés CCN	40
1.4. Hygroscopicité d'une particule de composition complexe : Relation ZSR (Zdanovskii–Stokes–Robinson)	42
1.5. Vers un paramètre unique des propriétés hygroscopique : κ	44
1.6. Phénomène de recouvrement : "Coating"	45
1.7. Effet de la température : Volatilité	47
1.8. Conclusions	48
2. Dispositifs expérimentaux	49
2.1. Systèmes de génération d'aérosols synthétiques	49
2.1.1. Générer des aérosols purs à partir de sels ou de latex	49
2.1.2. Générer des suies	50
2.1.2.1. Par combustion : système CAST	50
2.1.2.2. Par arc électrique : système PALAS GFG1000	51
2.2. Systèmes de mesures d'hygroscopicité : le système HTDMA	52
2.2.1. Principes de fonctionnement du VHTDMA	53

2.2.2. Le HTDMA simplifié	56
2.2.3. Avantages et inconvénients des 2 systèmes : HTDMA / VHTDMA	58
2.2.4. Traitement des données	58
2.2.4.1. Traitement des données VHTDMA :	59
2.2.4.2. Traitement des données HTDMA	59
2.3. Calibrages des systèmes HTDMA et VHTDMA	60
2.3.1. Intercomparaisons EUSAAR.....	60
2.3.2. Résultats des intercomparaisons.....	61
2.3.2.1. Sélection de la taille des particules	61
2.3.2.2. Contrôle de l'humidité dans les DMAs	62
2.3.2.3. Humidogrammes réalisés avec du sulfate d'ammonium (NH ₄) ₂ SO ₄	62
2.3.2.4. Mesures d'AOS : intercomparaisons.....	64
2.3.3. Calibrages réalisés au Laboratoire ou sur les sites de mesure.....	65
2.3.3.1. Calibrage avec du NaCl.....	65
2.3.3.2. Calibrage du HTDMA avec du (NH ₄) ₂ SO ₄	67
2.3.3.3. Estimation du biais de la mesure des aérosols	69
2.4. Conclusions	70
3. Propriétés hygroscopiques de mélanges simples d'aérosols synthétiques	71
3.1. Propriétés hygroscopiques de différents types de mélanges d'aérosols organique/inorganique en phase gaz	72
3.1.1. Production des différents mélanges.....	72
3.1.2. Etude du comportement hygroscopique de sels recouverts de paraffine	75
3.1.2.1. Comportement thermique des sels purs et de la paraffine.....	75
3.1.2.2. Comportement hygroscopique des sels purs et de la paraffine	75
3.1.2.3. Comportement thermique et hygroscopique du NaCl recouvert de paraffine.....	76
3.1.2.4. Comportement hygroscopique du noyau réfractaire de NaCl après la volatilisation de la paraffine	79
3.1.2.5. Conclusions sur les mesures réalisées sur du NaCl recouvert de paraffine.....	80
3.1.3. Etude du comportement hygroscopique de suies recouvertes d'acide.....	81
3.1.3.1. Comportement thermique de la suie uniquement.....	81
3.1.3.2. Comportement en hygroscopicité de la suie uniquement.....	84
3.1.3.3. Mesure en hygroscopicité de la fraction réfractaire d'une suie de type CAST	86
3.1.3.4. Comportement hygroscopique de suies recouvertes d'acides	88
3.1.3.5. Conclusions sur les mesures réalisées sur de la suie recouverte de d'acide sulfurique.....	90
3.1.4. Conclusion et Bilan : Rôle de la surface de l'aérosol et du vieillissement par condensation en phase gaz	91
3.2. Propriétés hygroscopiques d'un mélange d'aérosol complexe produit en phase aqueuse	92
3.2.1. Résumé de l'article Michaud et al., (2009), publié dans Aerosol Chemistry and Physics	94
3.2.2. Abstract.....	96
3.2.3. Introduction	97

3.2.4. Methods	98
3.2.5. Results	103
3.2.5.1. Pure SOA experiments	103
3.2.5.2. SOA + NaCl experiments	110
3.2.6. Summary and conclusions	113
3.2.7. References	116
3.2.8. Conclusions sur les mesures en atmosphère contrôlée	121
4. Propriétés hygroscopiques des particules d'aérosol en atmosphère naturelle ..	123
4.1. Propriétés hygroscopiques des particules proches des sources d'émission	124
4.1.1. Comportement de l'aérosol en zone urbaine et côtière en été	124
4.1.1.1. Description de la campagne	125
4.1.1.2. Conditions synoptiques et vents locaux : découpage par périodes	127
4.1.1.3. Données du vent local	127
4.1.1.4. Rétrotrajectoires, conditions synoptiques	129
4.1.1.5. Caractéristiques générales de l'aérosol mesuré lors de la campagne	132
4.1.1.6. Propriétés hygroscopiques et thermiques des particules en fonction des différents types de masse d'air	134
4.1.1.7. Impact de la résolution temporelle sur l'analyse des résultats	146
4.1.1.8. Conclusions	148
4.1.2. Comportement des l'aérosol en zone source en hiver	149
4.1.2.1. Description de la campagne	152
4.1.2.2. Propriétés hygroscopiques et thermiques des particules	154
4.1.3. Comparaisons entre les mesures réalisées à Marseille et les résultats obtenus à Grenoble	159
4.1.4. Relation entre composition chimique de l'aérosol et propriétés hygroscopiques	162
4.1.4.1. Composition chimique de l'aérosol étudié lors de la campagne FORMES Marseille	163
4.1.4.2. Lien entre la composition chimique et le comportement hygroscopiques de l'aérosol	164
4.1.4.3. Application de la loi ZSR pour recalculer le facteur de croissance hygroscopique	167
4.1.5. Etude du vieillissement de l'aérosol : Mesures en VHTDMA	172
4.2. Atmosphère de fond : Mesures au PdD	178
4.2.1. Présentation du site de mesure: Le puy de Dôme	178
4.2.2. Programmes européens et instrumentation	180
4.2.3. Etat des connaissances des aérosols observés au sommet du puy de Dôme ..	182
4.2.3.1. Concentration et distribution en taille des aérosols	182
4.2.3.2. Chimie	183
4.2.4. Les mesures d'hygroscopicité en continu au sommet du puy de Dôme	184
4.2.4.1. Taux de fonctionnement	184
4.2.4.2. Calibrations au sulfate d'ammonium	185
4.2.4.3. Variabilité saisonnière	185
4.2.5. Comparaison entre les mesures réalisées en hiver et celles obtenues en été ..	190
4.2.5.1. Campagne du mois de janvier 2009	190
4.2.5.2. Campagne du mois de mai 2009	197

4.2.6. Campagne du mois de septembre 2008	204
4.2.6.1. Granulométrie et concentration de l'aérosol.....	204
4.2.6.2. Comportement hygroscopique de l'aérosol	205
4.2.6.3. Synthèse des mesures réalisées au puy de Dôme.....	211
4.2.7. Calcul des facteurs de croissance hygroscopiques à partir de la composition chimique	215
4.2.7.1. Composition chimique de l'aérosol	215
4.2.7.2. Hypothèse de mélange interne	217
4.2.7.3. Hypothèse de mélange externe.....	218
4.2.7.4. Conclusions sur le lien entre hygroscopicité et la chimie lors de la campagne EMEP	220
4.3. Conclusions	221
Conclusions et perspectives	223
Références	231
Liste des Tableaux	245
Liste des Figures	249
Annexes.....	253

Introduction

La compréhension des systèmes climatiques et météorologiques et de leurs changements mis en évidence lors des dernières décennies fait partie des enjeux environnementaux les plus importants auxquels nos sociétés devront faire face. A l'heure où une grande partie de l'humanité est potentiellement exposée aux effets, majoritairement néfastes (tempêtes, cyclones, sécheresses, canicules, épisodes de pollution de l'air...), de ces changements climatiques, la mise en place de politiques de développement durable semble inévitable mais nécessite une meilleure connaissance des problèmes auxquels nous sommes confrontés. C'est pour cela que la communauté scientifique cherche à affiner sa connaissance des mécanismes physico-chimiques qui ont lieu dans l'atmosphère.

La composition de l'atmosphère terrestre est un mélange complexe où sont présentes des espèces chimiques sous forme gazeuse mais aussi sous forme de particules liquides ou solides en suspension. L'aérosol atmosphérique est défini comme l'ensemble des particules solides, liquides ou mixtes en suspension dans l'air et joue un rôle important sur la qualité de l'air et sur la régulation du système climatique (IPCC, 2007). Les particules d'aérosol ont un impact sur la santé de la population (développement de certains types d'asthme, de cancers, d'allergies, hausse de la mortalité lors des épisodes de canicule et de pollution de l'air) (Oberdörster et al., 2001). D'après Wilson R. et al., (1996), elles seraient responsables chaque année en Europe de centaines de milliers d'hospitalisations et de dizaines de milliers de décès. Le mode de production de ces particules (qui peuvent être émises directement en tant que particules, ou résulter de la condensation de composés volatils) et leur temps de vie relativement variable (plusieurs jours à plusieurs semaines) expliquent les difficultés rencontrées pour prévoir de manière précise les variables pertinentes (masse, nombre, composition chimique) pour mieux évaluer les impacts sanitaires des aérosols.

Les particules jouent également un rôle prépondérant sur le bilan radiatif de la Terre. Ainsi, "l'effet radiatif direct" décrit l'atténuation et la diffusion du rayonnement solaire par les particules. Il s'agit principalement d'un effet refroidissant (Yu et al., 2006). Ce Forçage Radiatif est estimé à $FR = -0.5$ $[-0.9 \text{ à } -0.1]$ Wm^{-2} d'après le rapport IPCC 2007.

"L'effet radiatif indirect" des aérosols résulte quant à lui des interactions aérosol-nuage (Twomey, 1977). Cet effet indirect se décompose en plusieurs types d'effets liés à la modification de la microphysique des nuages par les aérosols, mais aussi aux modifications de la géométrie du nuage, des taux de précipitations et de leur temps de vie. Le lien entre la nature physique et chimique des particules d'aérosols, leur concentration et les propriétés des nuages est donc extrêmement complexe. Rosenfeld et al., (2008), montrent par exemple que si la présence d'aérosols peut amener à la suppression de la précipitation en nuages peu épais et/ou de courte durée de vie, elle peut également induire une potentialisation du système convectif et des précipitations dans des nuages convecteurs très épais. Le rapport IPCC 2007 estime cet effet indirect à $FR = -0.7$ [-1.8 à -0.3] Wm^{-2} . Il existe cependant encore de nombreuses incertitudes concernant l'impact de l'aérosol sur le bilan radiatif terrestre.

Un certain nombre de ces incertitudes tant au niveau de l'impact des particules sur le climat que sur la qualité de l'air relève encore d'incertitudes liées à la microphysique de l'aérosol, c'est-à-dire aux modes de production, de transport et de vieillissement des aérosols atmosphériques. En particulier, la présence d'une fraction carbonée organique et/ou élémentaire souvent très complexe chimiquement est à la base d'une grande partie des questions scientifiques ouvertes. Plus précisément, aucune théorie ne permet actuellement la description fiable du comportement des Aérosols Organiques Secondaires (AOS) et du Carbone-suie (Black Carbon - BC) mais aussi et surtout des mélanges internes organiques/inorganiques en présence de vapeur d'eau. Ceci limite non seulement la caractérisation précise de la nature des noyaux de condensation de nuage (Cloud Condensation Nuclei - CCN) dans l'atmosphère et donc l'évaluation de l'effet indirect mais amène à des différences substantielles dans l'estimation de la masse d'aérosol dans les modèles comme le montre les travaux de Textor et al., (2007). L'hygroscopicité, c'est-à-dire la capacité d'une particule à augmenter son diamètre par condensation de vapeur d'eau en fonction de l'humidité relative, est un paramètre important dans ces processus qui lient gaz, particules, humidité et formation et activation de gouttelettes.

La caractérisation des interactions entre les phases gazeuses et particulaires dans l'atmosphère est rendue plus complexe encore par le fait de l'évolution constante de la nature de l'aérosol sous l'effet de processus de coagulation/condensation/évaporation.

C'est ce que l'on décrit sous le terme générique de vieillissement d'une population d'aérosol et qui fait évoluer non seulement sa concentration et sa composition mais aussi son affinité avec la vapeur d'eau et donc sa capacité à servir de noyau de condensation. L'interaction gaz-particule détermine ainsi le comportement des particules d'aérosols, non seulement en atmosphère sous saturée en vapeur d'eau mais également au dessus de 100%, en présence de nuage. Un enjeu important est donc de pouvoir caractériser les propriétés hygroscopiques des aérosols et de caractériser leur capacité à devenir des CCN en condition de sursaturation (McFiggans et al., 2006; IPCC, 2007; Andreae et Rosenfeld, 2008).

L'objectif de ce travail de thèse est donc de contribuer à une meilleure compréhension des facteurs influençant les propriétés hygroscopiques de mélanges d'aérosols, en particulier pour des aérosols complexes organiques/inorganiques. En outre, nous nous intéresserons également à mieux caractériser l'évolution de ces propriétés hygroscopiques sous l'effet du vieillissement d'une population d'aérosol. Ce travail devrait donc permettre de documenter les propriétés hygroscopiques de diverses populations d'aérosol dans différents environnements tout en apportant une contribution à la validation de théories pour décrire le comportement des mélanges d'aérosols. La stratégie scientifique choisie pour réaliser ces objectifs est essentiellement basée sur une approche expérimentale.

Le premier chapitre dresse un état de l'art de nos connaissances actuelles en matière de composition de l'aérosol, et en particulier de l'aérosol organique secondaire, qui est encore mal caractérisé, puis de ses propriétés d'interaction avec la vapeur d'eau en termes d'hygroscopicité et de propriétés CCN. D'un point de vue expérimental, cet état de l'art fait un bilan à la fois des mesures effectuées en atmosphère contrôlée et en atmosphère réelle. D'un point de vue théorique, nous nous sommes attachés à décrire les lois et les simplifications qui sont utilisées pour traiter la présence de mélanges complexes d'aérosols.

Les mesures expérimentales et *in situ* du caractère hygroscopique des aérosols nécessitent l'utilisation et le développement de plusieurs dispositifs expérimentaux. Le chapitre 2 décrit les différents outils utilisés dans ce travail de thèse, notamment les

différents systèmes permettant de générer des aérosols synthétiques ainsi que les appareils permettant de mesurer les propriétés hygroscopiques des aérosols. Ce chapitre présente également comment ces systèmes ont été calibrés et validés (Duplissy et al., 2009) ainsi que la manière dont nous avons traité les données obtenues grâce à ceux-ci.

La partie présentant les résultats est organisée en deux chapitres. Le premier (chapitre 3) est consacré aux propriétés hygroscopiques des aérosols synthétiques, c'est-à-dire générés au laboratoire ainsi que sur des aérosols atmosphériques. L'étude d'aérosols synthétiques a été une étape nécessaire pour commencer à répondre aux questionnements suivants. Tout d'abord, l'hygroscopicité de mélanges est-elle prévisible par des lois d'addition des propriétés individuelles de chacun des composés individuels ? Et ensuite, comment un aérosol d'hygroscopicité donnée réagit-il lors d'un vieillissement simulé par condensation d'un autre composé en phase gaz ou photochimie en phase aqueuse ? Ainsi, pour répondre à cette dernière question, nous avons dans un premier temps étudié le phénomène de vieillissement de l'aérosol, à la fois par condensation en phases gaz de composés hydrophobes (acides organiques, paraffine), à la surface de noyaux de condensation hygroscopiques (sels), ou condensation de composés hygroscopiques (acide sulfurique) à la surface d'aérosols hydrophobes (suies). Dans un deuxième temps, nous avons étudié les modifications hygroscopiques que subissait un aérosol hygroscopique (NaCl) lorsque sa masse était augmentée par production photochimique de SOA en phase aqueuse (Michaud et al., 2009; El Haddad et al., 2009).

Enfin, le chapitre 4 aborde la question des propriétés hygroscopiques des particules d'aérosol en atmosphère réelle. Il est organisé en une section rassemblant les mesures réalisées en zone source (villes de Marseille et Grenoble) et une section ciblée sur les résultats obtenus en atmosphère de fond (station de mesure du LaMP située au sommet du puy de Dôme). Cette organisation nous permet, par comparaison, de mesurer l'impact du vieillissement des particules d'aérosols atmosphériques, qu'il ait lieu en phase gaz ou en phase aqueuse, sur leur hygroscopicité.

Ce travail s'insère dans un certain nombre de programmes nationaux et internationaux. L'ANR CASISURF (CAractérisation in SItu de la SURFace des aérosols fins et ultrafins) et le projet INTROP (Interdisciplinary Tropospheric Research) ont été le cadre de l'étude des propriétés de surface de l'aérosol (modification des propriétés

hygroscopiques lors du recouvrement d'un noyau par un composé chimique). Ce travail s'inscrit également dans les projets PRIMEQUAL (Programme de Recherche Interorganismes pour une MEilleure QUALité de l'air à l'échelle locale) et LEFE (Les Enveloppes Fluides et l'Environnement) lors de nos travaux réalisés sur le vieillissement en phase aqueuse. Enfin, l'ANR AEROCLOUDS et le programme EUCAARI nous ont permis, en collaboration avec un réseau de groupes de recherche européens, d'étudier les propriétés hygroscopiques de l'aérosol naturel dans un but de compréhension de son rôle sur le climat et la qualité de l'air.

1. Etat des connaissances

1.1. Aérosol : de la formation au dépôt

Comme nous l'avons écrit en introduction, les aérosols sont définis comme une suspension de particules, solides ou liquides, dans un gaz (World Climate Research Program). Dans les sciences de l'atmosphère, cette définition est affinée et le terme aérosol décrit ainsi uniquement les particules solides ou hydratées, qui sont en suspension dans une masse d'air, à l'exclusion des gouttelettes de nuages, des cristaux de glace et de la pluie (appelés hydrométéores).

1.1.1. Mécanismes de formation des aérosols

La littérature présente plusieurs manières de classifier les sources d'aérosols. La première est basée sur l'origine des particules (poussières désertiques, volcans, embruns, biogénique, anthropique...) et la seconde, que nous retiendrons ici, est basée sur le mode de formation des aérosols. Ainsi, cette classification distingue deux types d'aérosols :

- les particules primaires qui sont émises directement dans l'atmosphère sous forme solide ou liquide comme par exemple les aérosols minéraux résultant de l'érosion des sols, les sels de mer (embruns), les cendres volcaniques, la suie mais aussi, en milieu urbain, des particules résultantes de l'usure des pneumatiques ou des catalyseurs équipant les véhicules, de la remise en suspension par le passage de véhicules urbains des particules déposées sur la chaussée... Les émissions de particules primaires sont généralement le résultat d'actions mécaniques entre le sol et un paramètre de frottement (vent, pneu en rotation...). L'intensité de ces émissions est donc directement proportionnelle à l'intensité de ce phénomène de frottement. Les suies résultent quant à elles de la combustion incomplète de combustibles fossiles (essence, gazole, fioul, kérosène) et de biomasse (bois, végétaux).

- les particules secondaires qui sont en revanche directement formées dans l'atmosphère par des processus de conversion de gaz en particules. Cette conversion gaz-particule peut donner lieu à la formation de nouvelles particules ultrafines, par nucléation, ou par condensation à la surface de particules préexistantes. Ainsi, une bonne partie des sulfates et des nitrates, ainsi que la majorité des particules organiques présentes dans l'atmosphère sont des aérosols secondaires.

Alors que l'aérosol primaire est directement émis dans l'atmosphère via une action mécanique relativement simple (frottement d'un fluide ou d'un solide sur une surface) ou par combustion incomplète (suies), les aérosols secondaires ont pour mode de formation une action mécanique plus complexe, la conversion gaz-particule.

La nucléation homogène a lieu lors d'une sursaturation de la phase gaz. Le rapport de saturation S :

$$S = \frac{P_A}{P_{sat,A}(T)}$$

où P_A est la pression de vapeur du gaz A et $P_{sat,A}(T)$ est la pression de vapeur saturante de A à l'équilibre avec sa phase liquide à une température T , nous indique le degré de sursaturation. Lorsque la sursaturation ($S > 1$) est suffisamment importante, les embryons de A (2 à 4 molécules de A au début) deviennent rapidement assez gros pour que certains d'entre eux atteignent la taille critique, ce qui leur permet de grossir encore plus vite pour former un nouvel aérosol A.

La nucléation hétérogène, quant à elle, nécessite la présence d'un support solide ou liquide favorisant la nucléation (Noyau de Nucléation). La plupart du temps, ce noyau est en réalité une particule déjà formée dans l'atmosphère. Ainsi, la nucléation hétérogène ne contribue pas à créer de nouvelles particules mais plutôt à transformer les particules déjà existantes.

Puisque l'atmosphère abrite déjà des particules, il est logique de penser que les gaz vont avoir tendance à préférentiellement se condenser sur celles-ci (nucléation hétérogène) plutôt que de se condenser sur eux même (nucléation homogène) car les forces nécessaires à ce type de nucléation sont moindres. Ainsi, seules les atmosphères

peu chargées en particules, mais avec beaucoup de gaz condensables, seront le terrain propice à la formation de nouvelles particules (canopée boréale, milieu marin).

1.1.2. Caractéristiques physico-chimiques des aérosols

1.1.2.1. Taille et concentration

Les aérosols primaires peuvent être créés avec des tailles habituellement supermicroniques (poussières, pollens, embruns), à l'exception des suies qui peuvent être générées à des tailles beaucoup plus faibles. Les aérosols secondaires suivent quant à eux plusieurs phases de grossissement. Ainsi, les aérosols peuvent être classés en 4 grands modes dimensionnels. Le mode grossier, pour les particules supérieures à $1\mu\text{m}$, le mode d'accumulation, entre $0,1$ et $1\mu\text{m}$, le mode Aitken, entre 10 et 100nm et le mode nucléation ou ultrafin pour les particules entre 1 et 10nm . Ces modes sont présentés sur la Figure 1.

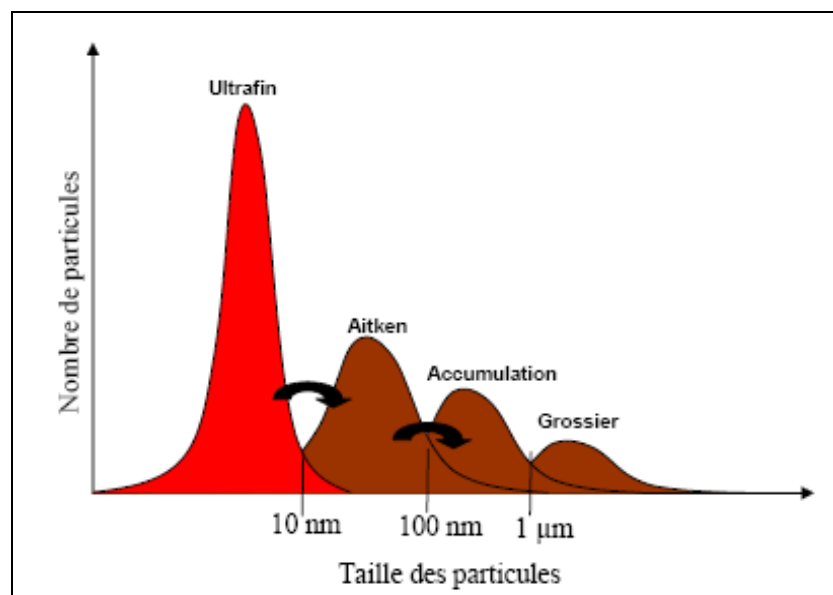


Figure 1 : Spectre dimensionnel de l'aérosol (nombre de particules par unité de volume et par gamme de taille en fonction de la taille des particules) schématisé et séparé en modes.

La concentration des aérosols dépend à la fois de la nature et de la proximité des sources d'émission, mais aussi des transformations qu'ils peuvent subir. Le Tableau 1

répertorie les concentrations massiques et en nombre traditionnellement observées dans les différents types d'atmosphères.

	Concentration massique ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Concentration en nombre ($\#\cdot\text{cm}^{-3}$)
Atmosphère urbaine	10-100	50 000-1 000 000
Atmosphère rurale	1-10	5 000-40 000
Troposphère libre	0.5-5	100-10 000
Atmosphère marine	1-100	100- 1 000
Atmosphère polaire	0.1-10	1- 10 000

Tableau 1 : Gammes de concentration en masse et en nombre de l'aérosol dans des environnements typiques. (Delmas et al., 2005)

1.1.2.2. Composition

On distingue généralement deux fractions majoritaires dans la composition chimique de l'aérosol : la fraction inorganique (minérale) et la fraction organique. Les particules peuvent être entièrement inorganiques ou organiques mais présentent plus généralement un mélange des deux fractions. Une troisième fraction minoritaire est constituée de carbone suie.

La fraction inorganique constitue généralement 30% à 70% de la masse sèche de la particule. Cette fraction est habituellement prépondérante dans les zones océaniques et désertiques, c'est-à-dire proches des zones d'émissions. Selon le type de zone source, la fraction inorganique est composée de sel (NaCl, KCl), de sulfate d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ pour l'aérosol marin. On trouvera de la silice (Si) et de l'aluminium (Al) dans les poussières crustales émises au niveau des déserts. En dehors de ces zones particulières, la fraction inorganique sera composée de sulfates, de nitrates et d'ammonium résultant de la condensation de sulfates, d'acides sulfuriques, nitriques et d'ammoniac.

La fraction organique représente quant à elle entre 10% et 70% de la masse sèche des particules. Cependant, les composés organiques, leurs concentrations ainsi que leurs concentrations restent à ce jour mal connus. Cette difficulté vient essentiellement de la multitude de composés organiques qui peuvent rentrer en jeu dans la composition chimique de l'aérosol, ainsi que de la difficulté à échantillonner et à mesurer ces composés. Traditionnellement, la communauté scientifique distingue la fraction carbonée en deux composantes : le carbone organique (OC) et le carbone élémentaire (EC).

Le carbone élémentaire (ou black carbon, carbone suie) est presque exclusivement composé d'atomes de carbone sous forme de polymères. Cette composition fait de ce type de carbone un matériau relativement inerte et très réfractaire, c'est-à-dire hautement résistant à la chaleur. Le carbone élémentaire est émis dans l'atmosphère principalement lors des processus de combustion (fioul, biomasse). La concentration du carbone élémentaire varie de $0.005\mu\text{g.m}^{-3}$ dans les zones polaires à $40\mu\text{g.m}^{-3}$ dans les zones les plus polluées. Les milieux urbains présentent des concentrations comprises généralement entre 1 et $20\mu\text{g.m}^{-3}$. Le carbone élémentaire est principalement d'origine anthropique, à l'exception des feux de biomasse qui peuvent être naturels. Plus on s'éloigne des sources, plus sa concentration diminue.

Le carbone organique regroupe tous les composés organiques complexes, émis directement dans l'atmosphère (OC primaire) ou formés dans l'atmosphère par condensation ou nucléation des produits de photodégradation des Composés Organiques Volatils (COV) (OC secondaire). Le carbone organique est un matériau très complexe constitué d'une multitude de composés différents (plus de 300 composés organiques déjà mis en évidence). La concentration en carbone organique n'est moins liée aux zones de pollution par rapport au carbone élémentaire. Il est possible de trouver des concentrations d'OC en milieu rural similaires aux concentrations présentes en milieu urbain. Cela vient du fait qu'il existe une multitude de sources différentes. Certaines sont anthropiques primaires (combustion des dérivés de pétrole, d'ordure ménagère, feux de biomasse...), d'autres biogéniques primaires ou secondaires (produits d'oxydation des COV biogéniques (terpènes...) ou anthropiques (benzènes...)). Les concentrations mesurées varient de quelques centaines de ng.m^{-3} dans les régions polaires à quelques dizaines de $\mu\text{g.m}^{-3}$ en milieu urbain.

1.1.3. Propriétés optiques et effets sur la santé

La visibilité est définie par la distance maximum à laquelle on peut voir un objet de grande dimension sur l'horizon. Une diminution de cette visibilité est d'ailleurs l'un des signes de pollution atmosphérique les plus visibles. L'observateur peut en effet facilement se rendre compte qu'une montagne, clairement visible par temps clair, ne peut plus être observée distinctement en période de pollution atmosphérique. Les contours des objets sont moins nets, les couleurs estompées ou modifiées. En effet, en présence de rayonnement lumineux, les particules et les gaz vont absorber et/ou diffuser la lumière. L'absorption correspond à la transformation du rayonnement incident en d'autres formes d'énergies (chaleur, rayonnement, réactions chimiques). La diffusion correspond quant à elle à une déviation angulaire du rayonnement incident. En fonction de leur composition chimique et de leur taille, les particules d'aérosol vont contribuer à l'un ou à l'autre de ces phénomènes. L'association de la diffusion et de l'absorption est appelée extinction. C'est cette extinction qui contribue à réduire la visibilité.

Du fait de leur petite taille, les aérosols sont capables de pénétrer dans l'organisme en passant par les voies respiratoires. Les particules les plus grosses ($D_p > 10\mu\text{m}$) sont arrêtées au niveau du nez, des sinus et de la gorge mais les particules les plus fines ($D_p < 10\mu\text{m}$) peuvent atteindre le système respiratoire profond (poumons, bronches et même bronchioles), où leurs effets sur la santé sont décuplés. A court terme, l'exposition à de fortes concentrations de particules peut engendrer des problèmes d'asthmes, d'allergies ainsi qu'une hausse des hospitalisations et de la mortalité. A plus long terme, on peut voir apparaître des problèmes liés aux fonctions respiratoires (de type broncho-pneumopathies obstructives) et une réduction de l'espérance de vie. Une récente étude européenne (programme CAFE «Clean Air For Europe 2005») a montré que l'exposition des populations de l'union européenne aux particules atmosphériques engendrait une diminution de l'espérance de vie moyenne de 9 mois et était responsable de 386000 décès prématurés.

1.1.4. Mécanismes de dépôts des aérosols

Seules les particules de grosses tailles (diamètre supérieur à quelques μm) sont capables de sédimenter sous l'effet de leur propre poids et de rentrer en contact avec le sol. Les plus grosses particules (poussières désertiques, embruns...) sédimenteraient d'ailleurs assez vite. Ce phénomène de sédimentation, associé au principe de diffusion entre deux milieux (l'atmosphère et le sol) distincts, dépend de la charge en aérosol (sa concentration dans l'atmosphère) et de l'efficacité avec laquelle une particule d'un certain diamètre va pouvoir se déposer sur le sol. Dans une atmosphère chargée en particules, un gradient vertical de concentration se met en place avec le sol, que l'on considère comme un puits de particules. La sédimentation joue donc un rôle assez faible sur les particules les plus petites, qui sont les plus nombreuses comme nous l'avons déjà dit.

La pluie, qui génère un lessivage des aérosols par impaction sur les gouttelettes, ainsi que la capacité des particules les plus grosses à servir de noyaux de condensation de gouttelette, constituent ce que l'on appelle le dépôt humide. Le dépôt humide est plus intense que le dépôt sec. Les nuages et les précipitations sont cependant des processus relativement limités dans le temps et dans l'espace. De ce fait, les phénomènes de dépôt sec et dépôt humide présentent des efficacités équivalentes. La taille et la composition des particules peuvent également jouer un rôle lors du dépôt humide en modifiant l'affinité de ces particules avec les gouttelettes d'eau.

1.2. Les Aérosols Organiques Secondaires (AOS)

Dans ce paragraphe nous traiterons plus particulièrement des aérosols organiques secondaires. Ces aérosols représentent en effet une part importante et encore mal appréhendée des aérosols atmosphériques. La contribution de ces composés représente entre 20 et 50% de la masse totale de l'aérosol sous nos latitudes (Saxena et Hildemann, 1996; Putaud et al., 2004) et peut atteindre 90% en région tropicale (Andreae et Crutzen, 1997; Roberts et al., 2001). Notre compréhension de leur impact sur les propriétés physico-chimiques de l'aérosol est cependant encore limitée, de même que les estimations

de ces effets. Les travaux de Kanadidou et Seinfeld (2005) et de Fuzzi et Andreae (2006) nous présentent un bon état des lieux des connaissances actuelles sur les aérosols organiques secondaires. Il est en effet nécessaire de déterminer avec précision l'intensité des sources d'aérosols organiques, les phénomènes de transformation de ceux-ci, ainsi que leurs différentes propriétés (hygroscopicité, propriétés optiques, capacité à former des gouttelettes de nuage) afin de comprendre le comportement de cet aérosol dans l'atmosphère et ses impacts sur le climat et la santé.

1.2.1. Les sources d'aérosol organique secondaire

Les AOS sont formés à partir de précurseurs : les Composés Organique Volatils (COV). Ces composés sont émis dans l'atmosphère à la fois par des sources naturelles mais aussi par des sources anthropiques. Les émissions biogéniques sont dans l'ensemble plus importantes que les émissions anthropiques (Guenther et al., 1995, 1999, 2000). Robinson et al. (2007) ont mis en évidence les processus de revolatilisation d'une fraction des composés organiques primaires. Cette fraction organique peut ensuite se recondenser sous forme d'AOS.

1.2.1.1. Sources biogéniques

L'isoprène constitue environ la moitié des COV biogéniques produits mais seulement une petite fraction (0.2% d'après Claeys et al., 2004a) de ce composé est transformé directement en AOS. Il semblerait que ce soit les produits d'oxydation en phase aqueuse de l'isoprène qui soient responsables de la production d'AOS (Claeys et al., 2004b). Il existe une grande quantité de produits d'oxydation de l'isoprène (Geron et al., 2000) dont le groupe le plus connu est celui des terpènes, et plus particulièrement des mono-terpènes, parmi lesquels on retrouve l' α -pinène, le sabinène, et qui contribuent à hauteur de 40-80% des émissions globales de terpène. Les mesures sur le terrain (Guenther et al., 1995, 2000) ont montré que ces mono-terpènes contribuaient pour 10 à 50% des VOC biogéniques produits.

Les autres sources biogéniques de COV sont classées dans deux groupes : les Autres COV Réactifs (ACOVR), et les Autres COV (ACOV). Les ACOVR regroupent entre

autres les alcools terpénoïdes, les cycles aromatiques, les cétones terpénoïdes et les alcènes. Les ACOV sont moins réactifs que les ACOVR et regroupent le méthanol, des aldéhydes et des cétones. D'après Griffin et al., (1999b), seuls 30% de ces autres sources (ACOV + ACOVR) sont susceptibles de former des AOS.

1.2.1.2. Sources anthropiques

Les cycles aromatiques représentent une part importante des sources anthropiques de COV (Odum et al., 1997). Parmi ceux-ci, on retrouve le toluène, le xylène, le triméthylebenzène... Ces composés représentent entre 10 et 15% de l'ensemble des émissions de VOC Non Méthanique (VOCNM) (Olivier et al., 1996, 1999a). Cependant, ces valeurs correspondent aux mesures réalisées vers 1990 et sont soumises à de fortes variations. Depuis une vingtaine d'année, les émissions dans l'atmosphère de certains de ces composés semblent avoir diminué, notamment aux USA et en Europe alors qu'elles ont augmenté en Chine et en Asie du Sud-Est.

1.2.2. Formation et vieillissement des AOS

1.2.2.1. Formation

Après avoir étudié les différentes sources des précurseurs d'AOS, il est nécessaire de comprendre les mécanismes qui mènent à la transformation de ces précurseurs en AOS. Cette meilleure compréhension est nécessaire pour pouvoir prédire l'impact des variations des émissions sur les concentrations en AOS dans l'atmosphère et pour pouvoir relier les mesures atmosphériques aux sources.

Bien que les mécanismes globaux de formation des aérosols soient assez bien connus, les détails de ces mécanismes demeurent plus complexes. De plus, on sait que les aérosols organiques peuvent interagir avec les gaz et les autres aérosols et de ce fait, ils voient leurs propriétés (taille, composition, hygroscopicité, absorption et diffusion de la lumière) varier dans le temps et l'espace.

La formation de nouvelles particules d'aérosol à partir de la phase gaz passe généralement par la nucléation en cluster de taille nanométrique et par le grossissement

par condensation (Kulmala, 2003). Les précurseurs d'AOS peuvent être transformés en aérosol ou incorporés dans des particules déjà existantes de plusieurs façons:

- séparation et migration des Composés Organiques Semi-Volatils (COSV) de la phase gaz vers la surface ou le cœur des particules préexistantes. Les COSV peuvent être formés par l'oxydation des COV ou directement émis par les sources biogéniques ou anthropiques (végétation, combustion).

- nucléation de nouvelles particules à partir des COSV et des Composés Organiques Non Volatils (CONV).

- formation de CONV par réaction hétérogènes ou multiphasées des COV ou des COSV sur la surface ou dans le noyau des particules d'aérosol et dans les gouttelettes de nuage.

1.2.2.2. Vieillissement

Les processus physico-chimiques qui mènent au vieillissement de l'AOS sont capables de changer radicalement les propriétés de ceux-ci. Ainsi, les AOS, en condition atmosphérique classique, sont soumis à un grand nombre de réactions chimiques (oxydation, nitration, hydrolyse, photo-décomposition, polymérisation, etc.), et l'interaction de ces AOS avec les composés inorganiques, la vapeur d'eau et les gouttelettes de nuage peuvent influencer leur structure physique et leur composition chimique (Mikhailov et al., 2004).

Le vieillissement des OAS tend généralement à augmenter le degré d'oxydation de la molécule et la solubilité du carbone organique. Les réactions chimiques présentées précédemment transforment les chaînes carbonées avec un ou peu de groupes fonctionnels en dérivés multifonctionnels. De plus, les réactions de condensation et de polymérisation peuvent diminuer la volatilité de certains composés et favoriser la formation de particules de SOA alors que les réactions d'oxydation et de nitration peuvent influencer également la toxicité et le caractère allergène des particules d'aérosol (Pöschl, 2002 ; Bernstein et autres, 2004 ; Schauer et autres, 2004 ; Franze et autres, 2005).

Ces processus ont cependant été correctement caractérisés pour un nombre restreint de systèmes, de modèles et de composés. Pour ces raisons, il existe peu de paramètres cinétiques fiables et applicables à une large gamme de composé concernant les réactions

des composés organiques à la surface ou à l'intérieur des particules d'aérosol et des gouttelettes.

1.2.3. Propriétés physico-chimiques des AOS

Les propriétés physico-chimiques des AOS jouent un rôle prépondérant sur l'impact de ces aérosols dans l'atmosphère en modifiant leur répartition gaz-particule, leur hygroscopicité, leur capacité à devenir des noyaux de nucléation, et leur dispersion/absorption de la lumière. Les propriétés hygroscopiques et CCN sont décrites dans les paragraphes suivants.

Les AOS ont également un impact sur les propriétés optiques des particules, c'est-à-dire sur la dispersion et l'absorption de la lumière. Ces propriétés sont régies en partie par l'hygroscopicité, l'absorption, la phase et le degré de mélange. La croissance hygroscopique joue un rôle important dans l'effet radiatif direct de l'aérosol. En augmentant la taille de l'aérosol, elle augmente la dispersion de la lumière. Les particules organiques vont absorber et disperser le rayonnement solaire. Le degré de mélange (interne ou externe) des composés peut également modifier de manière significative les mesures des effets optiques (Jacobson, 2001; Myhre et al., 2004).

1.3. Propriétés hygroscopiques des aérosols

Nous allons maintenant décrire plus en détail la relation qui lie humidité relative et taille de la particule : appelée hygroscopicité. Cette propriété varie en fonction de plusieurs paramètres (taille initiale de la particule, humidité relative, composition chimique) et joue un rôle majeur dans le devenir des particules car elle détermine la capacité de celles-ci à devenir des noyaux de condensation nuageuse (CCN). Ces CCN pourront à leur tour grossir pour devenir des gouttelettes de nuage puis des gouttes de pluie.

1.3.1. Théorie de Köhler

Le lien entre la taille de la gouttelette d'eau et l'Humidité Relative (RH) à l'équilibre, mis en évidence par les premiers travaux de Köhler (1936), est maintenant bien établi. En modifiant l'équation de Clausius-Clapeyron pour donner une relation générale d'équilibre entre une gouttelette de soluté et une vapeur d'eau, on obtient l'équation suivante, appelée équation de Köhler :

$$RH = \frac{p_{w,s,r}^*}{p_w^*} = a_{w,s} \exp\left[\frac{2M_w\sigma}{RT r \rho}\right]$$

avec p_w^* la pression de vapeur saturante de l'eau au dessus de la surface plane
 $p_{w,s,r}^*$ la pression de vapeur saturante de l'eau autour d'une goutte de solution aqueuse
 $a_{w,s}$ l'activité de l'eau dans la solution
 M_w la masse molaire de l'eau
 σ la tension de surface de la solution
 R la constante des gaz parfaits
 T la température
 r le rayon de la gouttelette à l'équilibre
 ρ la densité de la goutte de solution aqueuse

La courbe de Köhler est le produit des courbes de Kelvin et de Raoult. La courbe de Kelvin, liée au terme $\exp\left[\frac{2M_w\sigma}{RT r \rho}\right]$ dans l'équation de Köhler, prend en compte l'effet de courbure de l'aérosol sur l'équilibre étudié et montre que l'humidité relative nécessaire pour activer un aérosol en gouttelette augmente lorsque la taille de cet aérosol diminue. La courbe de Raoult, liée au terme $a_{w,s}$ dans l'équation de Köhler traduit la présence de soluté dans l'eau et montre que la présence d'un soluté hydrophile diminue l'humidité relative nécessaire à l'activation. L'association de ces 2 contributions, à la fois physique (impact du rayon de courbure pour Kelvin) et chimique (impact de la présence de soluté pour Raoult) donne donc la courbe de Köhler qui représente RH à l'équilibre en fonction du rayon d'un aérosol hydraté (Coat, 2007).

La Figure 2 présente les contributions des courbes de Raoult et de Kelvin sur la courbe de Köhler. Sur cette courbe, nous distinguons clairement l'effet Raoult qui permet à sous saturation ($RH < 100\%$) d'abaisser le RH d'équilibre pour les aérosols hydratés les plus petits car ils sont plus concentrés en solutés. Le rayon de la goutte augmente à mesure que l'humidité augmente jusqu'à un certain point appelé point critique (sommet de la courbe noire). En dessous de cette taille critique, l'équilibre entre la taille de l'aérosol et l'humidité relative est vérifié. En fonction de l'évolution de l'humidité, la taille évoluera en conséquence. Si RH augmente, la taille augmente et inversement. Au delà de ce point critique, le rayon de la goutte continuera d'augmenter, quelque soit l'évolution de l'humidité (du moment qu'on reste en sursaturation). Même si la sursaturation diminue, la taille de la particule hydratée continue d'augmenter. A partir de ce point critique, l'aérosol est dit "activé". L'influence de la tension superficielle apparaissant dans le facteur de Kelvin est cependant relativement faible en condition de sous saturation. Les particules d'aérosols hydrosolubles se développent par condensation de vapeur d'eau simplement parce que l'activité de l'eau du soluté cherche à s'équilibrer au RH ambiant selon l'équation de Köhler.

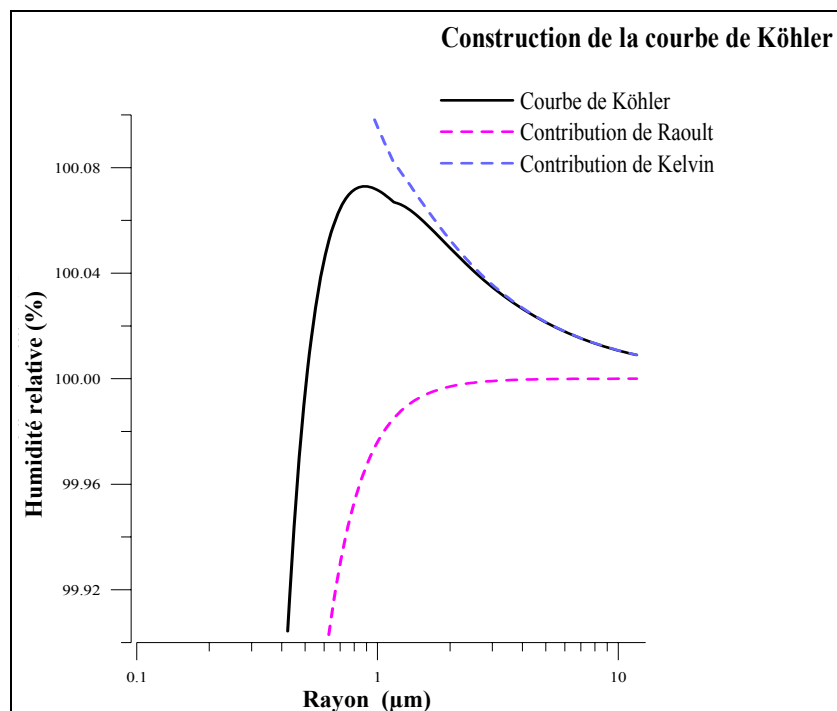


Figure 2 : Contributions des courbes de Raoult et Kelvin à la formation de la courbe de Köhler.

1.3.2. Croissance hygroscopique en sous-saturation

A partir de l'équation de Köhler, il est facile de montrer qu'à la fois la taille mais aussi la composition chimique des particules d'aérosol vont jouer dans la réponse de celui-ci face à une augmentation de l'humidité. Plus un aérosol est gros ou plus les composés chimiques qui le caractérisent sont hydrophiles, plus cet aérosol aura de chance de voir sa taille augmenter avec l'humidité relative de l'air dans lequel il se trouve. Les particules du mode d'accumulation (0.1 à 1 μm) représentent généralement un aérosol âgé qui possède une fraction de matériel soluble plus importante, alors que les particules plus petites représentent souvent des particules émises par le trafic et qui contiennent une grande partie de matériel insoluble (Khlystov, Stanier et Pandis, (2003)).

La majorité des mesures d'hygroscopicité en sous-saturation est réalisée à 90% d'humidité relative. Cette humidité relative est suffisamment importante pour mesurer le caractère hygroscopique des aérosols. Une humidité plus importante pourrait entraîner des problèmes de fonctionnement dans les différents instruments utilisés pour mesurer l'hygroscopicité des aérosols. En effet, la mesure de la croissance hygroscopique des aérosols, qu'ils soient purs (mesures en laboratoire) ou plus complexes (mesures en atmosphère réelle), nécessite des outils et des instruments particuliers permettant la mesure de la taille des aérosols, la mesure et le contrôle de l'humidité relative. Ces différents instruments seront présentés et décrits plus tard dans le chapitre 3.

1.3.2.1. Croissance hygroscopique d'aérosols purs

La Figure 3 présente la réponse classique d'un aérosol pur et se trouvant à une humidité relative faible, soumis à une humidification. Le temps de résidence est de plusieurs secondes, ce qui est suffisant pour atteindre l'équilibre. On observe sur cette figure que le diamètre initial ($D_0=100\text{nm}$) s'est déplacé vers la droite (augmentation du diamètre des particules) pour atteindre 200nm. On peut ainsi calculer la croissance hygroscopique ou Growth Factor (GF). Ce GF représente la variation de taille de l'aérosol durant l'humidification et est calculée par le rapport entre le diamètre de la particule humide et le diamètre de la particule sèche D_0 . Dans ce cas, le GF est de 2 ($\text{GF}=200/100$).

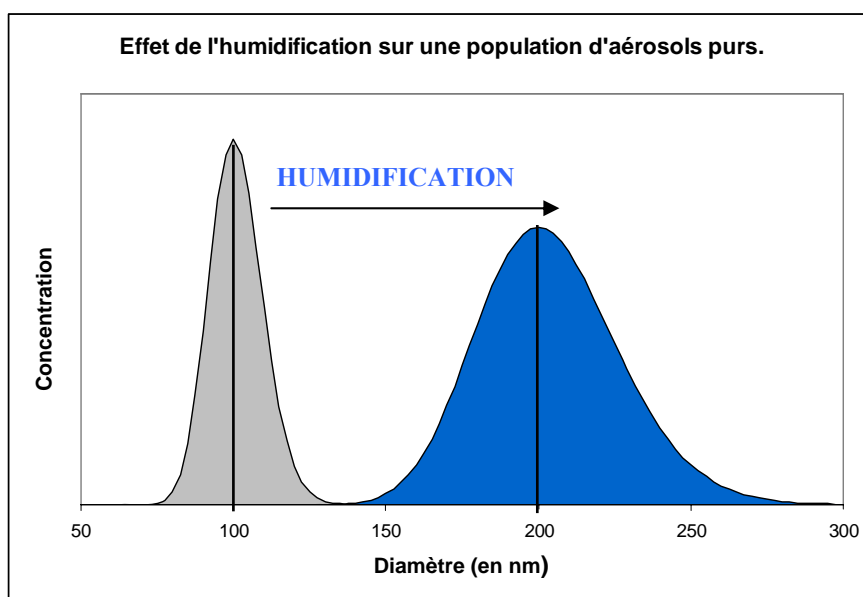


Figure 3 : Effet de l'humidification sur une population d'aérosols purs de diamètre initial $D_0=100\text{nm}$.

On remarque également sur cette figure que le passage d'un état sec à un état humide modifie l'allure du mode. Le mode mesuré après l'humidification est généralement plus large et moins élevé que le mode initial. Cela provient en partie des instruments utilisés pour les mesures d'hygroscopicité. On a vu que la taille était un paramètre important de l'hygroscopicité. Or, les instruments que nous utilisons présentent un certain degré d'incertitude quand à la sélection ou la mesure de la taille de l'aérosol. On voit en effet que le mode initial, bien que censé représenter les particules de 100nm, n'a pas la forme d'un dirac. Des particules de taille inférieure et supérieure sont intégrées dans ce mode. Cette incertitude est amplifiée lors de l'humidification. Car les particules inférieures à D_0 vont avoir tendance à moins grossir que les particules de taille supérieure à D_0 . Cela contribue à élargir un peu plus le mode. De plus, la perte de particules par coagulation ou impaction dans le système entraîne une diminution de la concentration.

Pour une grande partie des composés purs dont la croissance hygroscopique a été mesurée, cette croissance se fait de manière régulière en fonction de l'humidité relative. Et si l'humidité diminue, l'aérosol voit sa taille diminuer à nouveau, suivant le trajet inverse. Cependant, pour d'autres composés comme les sels inorganiques, les cycles d'humidification et de déshumidification ne suivent pas le même trajet et présentent un phénomène d'hystérésis lié aux phénomènes de déliquescence et d'efflorescence. Pour ces

sels inorganiques purs, la croissance hygroscopique est décrite par les courbes de Hanël (Hanël, 1976). La Figure 4 montre la croissance hygroscopique des particules de NaCl de diamètre initial 100 nm, en fonction de l'humidité relative. Les sels inorganiques comme le chlorure de sodium ou le sulfate d'ammonium présentent des croissances hygroscopiques importantes et bien documentées. Ces sels restent stables jusqu'à ce que l'humidité soit suffisante pour que l'équilibre thermodynamique entre la pression de vapeur saturante et la solution formée par les composés chimiques de la particule soit atteint. A cette humidité, le sel se solubilise et la taille de l'aérosol augmente rapidement. Ce phénomène est appelé déliquescence. La position du point de déliquescence est définie par la composition chimique du sel étudié et par la taille initiale des particules d'aérosol (par exemple, le point de déliquescence du chlorure de sodium à $D_0=100\text{nm}$ se situe vers $RH\approx 75\%$).

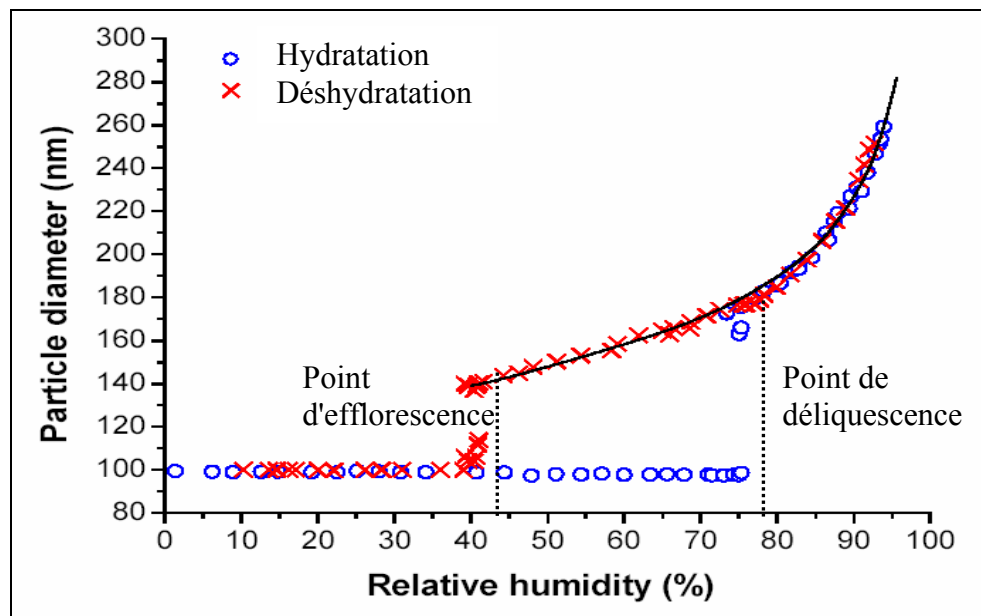


Figure 4 : Croissance et décroissance hygroscopique de particules de NaCl ($D_0=100\text{nm}$) observées durant un cycle d'hydratation et de déshydratation. La courbe en noir représente la loi de Köhler théorique.

Le facteur de grossissement de ces sels est assez variable selon le sel mais peut atteindre des valeurs importantes ($\text{NaCl}_{100\text{nm}}\text{GF}_{90\%}\approx 2.35$). Cette hygroscopicité importante fait des sels inorganiques d'excellents moyens de calibration des appareils. En faisant diminuer l'humidité relative d'un point élevé ($RH\approx 90\%$ par exemple) à une

humidité plus faible, l'aérosol composé de sels inorganiques ne réagit pas de la même manière que lors de l'augmentation de l'humidité. Il y a un phénomène d'hystérésis qui a lieu. L'aérosol va peu à peu diminuer en taille, jusqu'à atteindre une humidité critique à laquelle le sel va se recristalliser. C'est le point d'efflorescence. Ce point se situe à une humidité relative plus faible que celle du point de déliquescence et voit la taille de l'aérosol diminuer brusquement (Seinfeld et Pandis, 1998). On peut noter que la théorie de Köhler dans le cas d'une humidité relative inférieure à 100% ne prévoit ni ce phénomène d'hystérésis ni les transitions cristal↔gouttelette.

1.3.2.2. Croissance hygroscopique d'aérosols complexes

Les mesures réalisées en atmosphère réelle ne présentent jamais des résultats aussi simples que ceux présentés précédemment. L'aérosol atmosphérique est un ensemble de particules de tailles et de compositions différentes. La croissance hygroscopique de ces particules est plus complexe à interpréter.

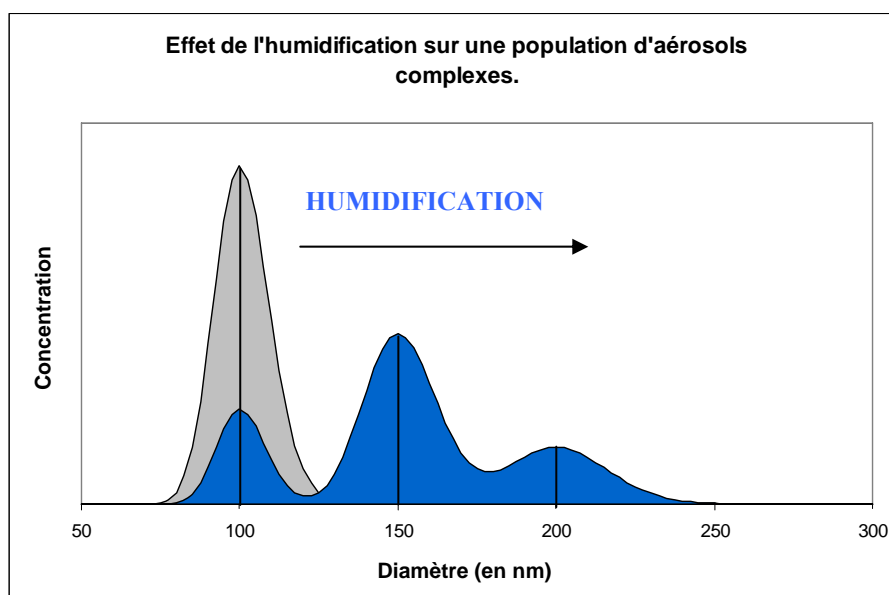


Figure 5 : Effet de l'humidification sur une population d'aérosols complexes de diamètre initial $D_0=100\text{nm}$.

La Figure 5 présente la réponse classique d'un aérosol de composition complexe (composé de sous-populations) soumis à une humidification. Selon la composition

chimique de chacune de ces sous-populations, nous pouvons observer après la phase d'humidification que chacune de celles-ci a pu suivre une évolution distincte des autres. Certaines particules ont vu leur taille augmenter. On voit ainsi apparaître un ou plusieurs modes à droite du mode initial (D_0). C'est ce qu'on appelle un "mode hygroscopique". Il arrive également qu'une partie des aérosols demeure indifférente à l'humidification. La taille de ces particules hydrophobes n'a pas ou très peu augmenté. A partir de ce genre de résultats, nous pouvons répartir la population d'aérosol en plusieurs modes. Chacun de ces modes peut donc être défini par un diamètre moyen et par une fraction en nombre (NF). Cette fraction en nombre (% par rapport au nombre total de particule) détermine l'importance de ce mode par rapport aux autres modes.

Il est même possible d'observer des facteurs de grossissement <1 pour les suies les plus hydrophobes. En effet, les aérosols issus de la combustion présentent un caractère très hydrophobe, notamment pour les suies composées essentiellement de carbone élémentaire ($GF \approx 1-1.1$) (Weingartner et al., 1997). Mais ces suies peuvent avoir une forme complexe (polymère de noyaux de carbone agglomérés). Sous l'effet de l'humidification, la molécule va s'effondrer sur elle-même (phénomène de shrinking) pour former une particule plus sphérique diminuant ainsi son diamètre apparent ($GF \approx 0.9-0.95$) (Weingartner et al., 1997).

Entre ces deux familles de composés (sels inorganiques et suies) aux comportements hygroscopiques particuliers, il existe une multitude d'autres composés, dont les composés organiques, susceptibles de présenter des facteurs de grossissement relativement variables et souvent mal documentés. Le problème principal reste cependant que l'atmosphère réelle n'est pas composée de particules similaires, simples et de composition chimique homogène, mais vraiment d'un ensemble de particules, de tailles et de compositions chimiques, différentes. Ce mélange d'aérosol, associé à la complexité et l'énorme quantité de composés chimiques disponibles dans l'atmosphère, nous empêchent réellement d'avoir une vision claire et précise de la composition chimique de l'aérosol.

1.3.2.3. Croissance hygroscopique mesurée pour certains composés/familles

Dans la littérature, on trouve des valeurs caractéristiques pour certains composés ou certaines familles de composés. Le Tableau 2 présente certaines de ces valeurs du facteur de grossissement hygroscopique (GF). Comme nous l'avons déjà signalé auparavant, ces mesures sont réalisées à l'aide d'instruments dont nous décrirons le fonctionnement dans le chapitre suivant.

GF à 90% d'humidité relative		
Composé/famille	GF	Référence
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.68	Topping et al. (2004) Petters et al. (2007) Clegg et Wexler (1998) Hamei et al. (2001)
NH ₄ NO ₃	1.77	
NaCl	2.34	
H ₂ SO ₄	2.27	
NaNO ₃	2.02	
NaHSO ₄	2.16	
Na ₂ SO ₄	1.92	
(NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂	1.77	
Poussière minérale	<1.05	Vlasenko et al. (2005)
Suie issue d'une combustion de diesel	<1.05	Weingartner et al. (1997)
Feux de biomasse	1.05-1.65	Pagels et al. (2003)
Aérosol organique secondaire (mesures en chambre de mélange)	1.07–1.14	Saathoff et al. (2003) Virkkula et al. (1999) Baltensperger et al. (2005) Cocker et al. (2001)
Acides humiques et assimilés	1.08–1.20	Chan and Chan (2003) Gysel et al. (2004) Brooks et al. (2004)
Acides organiques	1.00-1.70	Wise et al. (2003)
Acide malonique	1.71	Koehler et al. (2006)
Acide glutarique	1.41	Koehler et al. (2006)
Acide glutamique	1.34	Huff Hartz et al. (2006)
Acide succinique	1.02	Chan et Chan (2003)
Acide adipique	1.02	Prenni et al. (2003)
Levogluconan	1.35	Koehler et al. (2006)
Acide phtalique	1.15	Huff Hartz et al. (2006)
Acide homophthalique	1.20	Huff Hartz et al. (2006)
Acide pinonic	1.02	Chan et Chan (2003)
Acide polyacrilique	1.15	Brooks et al. (2004)
α -pinène	1.06	Prenni et al. (2007)
	1.18	Saathof et al. (2003)
	1.10	Varutbangkul et al. (2006)
β -pinène	1.06	Prenni et al. (2007)
	1.03	Varutbangkul et al. (2006)

Tableau 2 : Facteurs de grossissement mesurés pour certains composés/familles chimiques.

1.3.2.4. Hygroscopicité des AOS

Tandis que l'impact des ions inorganiques dissous dans des particules d'aérosol sur l'hygroscopicité est bien compris, théoriquement et expérimentalement, peu d'information existe au sujet du comportement hygroscopique des particules contenant les composés organiques. En effet, il existe des preuves qui suggèrent que les composés organiques peuvent augmenter l'hygroscopicité des particules atmosphériques dans certains cas et diminuer l'hygroscopicité d'autres cas (Saxena et Hildemann, 1996).

L'hygroscopicité des particules contenant des espèces organiques a été étudiée récemment dans plusieurs études. Mais la plupart de ces résultats décrivent le comportement de composés organiques purs dans l'eau ou de mélanges de composés organiques avec du sel inorganique. Or, l'aérosol atmosphérique est presque toujours un mélange complexe d'aérosols organiques et inorganiques, en particulier dans des régions polluées. Ce dernier peut donc inclure de la suie et/ou de la poussière, aussi bien que espèces gazeuses chimiquement actives.

1.3.2.5. Impact du vieillissement sur l'hygroscopicité des AOS

Les aérosols carbonés issus de la combustion de fuel fossile ou de la biomasse présentent un caractère très hydrophobe qui s'atténue avec le vieillissement de ces aérosols. La fraction de particules hydrophobes dans une masse d'air diminue lorsqu'on se déplace d'une zone urbaine (de 35 à 100% de particules hydrophobes) à une zone continentale (1 à 35%) et tombe même à 0 dans les zones marines très éloignées. Cependant, on observe quasi-systématiquement la présence d'une fraction de particules plus hydrophiles (Weingartner et al., 1997; Pagels et al., 2003).

Le vieillissement des masses d'air et donc des particules qui les composent semble donc entraîner progressivement une augmentation de l'hygroscopicité au fur et à mesure que l'on s'éloigne des sources.

1.3.2.6. Mesures expérimentales de la croissance hygroscopique en atmosphère naturelle

On trouve également dans la littérature de nombreux résultats de mesures d'hygroscopicité effectuées en atmosphère réelle. Cependant, ces mesures ne se sont pas spécialement déroulées à des humidités relatives ou des tailles similaires. Le Tableau 3 présente un récapitulatif de ces mesures, issus des travaux de McFiggans (2006) et Swietlicki (2008).

GF à 90% d'humidité relative ($D_0 = 100-150\text{nm}$)					
	1 ^{er} mode		2 nd mode		
Environnement	GF1	FN1	GF2	FN2	Référence
Urbain	1.00-1.14	10-84%	1.23-1.50	16-90%	McMurry et al. (1989) Zhang et al. (1993) McMurry et al. (1996) Cocker et al. (2001) Baltensperger et al. (2002) Chen et al. (2003) Santarpia et al. (2004) Ferron et al. (2005) Massling et al. (2005) Massling et al. (2009)
Continental Pollué	1.03-1.18	2-63%	1.41-1.64	37-100%	Svenningsson et al. (1992) Covert et al. (1993) Zhang et al. (1993) Pitchford et al. (1994) Svenningsson et al. (1994) Svenningsson et al. (1997) Swietlicki et al. (1999, 2000) Hämeri et al. (2001) Busch et al. (2002) Boy et al. (2003) Ferron et al. (2005)
Troposphère Libre	<1.3 1.21	≈15%	1.62 1.37-1.47	≈85%	Weingartner (2002) Sjogren et al. (2007a) Van Dingenen et al. (2005)
Biogénique	≈1.08	<7%	1.20-1.25	90-96%	Zhou et al. (2002) Rissler et al. (2004)
Marin	1.47-1.78	>80%	2.06-2.14	<15%	Berg et al. (1998b) Swietlicki et al. (2000) Zhou et al. (2001) Vakeva et al. (2002) Dusek et al. (2003) Massling et al. (2003) Massling et al. (2006)

Tableau 3 : Facteurs de grossissement mesurés en fonction du type de masse d'air.

Plusieurs travaux concernent la mesure de l'hygroscopicité en environnement urbain (McMurry et al., 1989; Zhang et al., 1993; McMurry et al., 1996; Cocker et al., 2001;

Baltensperger et al., 2002; Chen et al., 2003; Santarpia et al., 2004; Ferron et al., 2005; Massling et al., 2005; Massling et al., 2009). L'environnement urbain est caractérisé par la proximité de sources importantes d'aérosol anthropique. Ces aérosols sont généralement hydrophobes car produits par la combustion (de fuel fossile par exemple) et encore non vieilliss. Les résultats de ces travaux présentent donc généralement un mode relativement hydrophobe ($GF < 1.15$) et un mode plus hydrophile ($1.23 < GF < 1.50$).

Les travaux de Svenningsson et al. (1992), Covert et al. (1993), Zhang et al. (1993), Pitchford et al. (1994), Svenningsson et al. (1994), Svenningsson et al. (1997), Swietlicki et al. (1999, 2000), Hämeri et al. (2001), Busch et al. (2002), Boy et al. (2003), Ferron et al. (2005) sur l'environnement continental pollué montrent des résultats similaires. On observe en effet un mode hydrophobe ($GF < 1.20$) et un mode plus hydrophile ($1.41 < GF < 1.64$). On remarque que ces deux modes sont sensiblement plus hygroscopiques que ceux présentés précédemment pour l'environnement urbain. Cela tend à prouver que l'éloignement, même faible, des sources importantes d'aérosols permet à l'aérosol de vieillir et de devenir légèrement plus hydrophile.

Les mesures en troposphère libre (Weingartner et al., (2002); Sjogren et al., (2007a); Van Dingenen et al., (2005)) présentent également 2 modes dont l'hygroscopicité ($GF_1 = 1.21-1.3$ et $GF_2 = 1.37-1.62$) est plus importante, surtout pour le premier mode, que celles mesurées dans les environnements urbains et continentaux pollués. Cela semble logique avec le phénomène de vieillissement de l'aérosol. En effet, l'aérosol a besoin de plus de temps pour atteindre la troposphère. Son vieillissement sera donc plus important de même que son hygroscopicité.

Les mesures réalisées au niveau des sources biogéniques (Zhou et al., (2002); Rissler et al., (2004)) présentent deux modes relativement hydrophobes ($GF_1 = 1.08$ et $1.20 < GF_2 < 1.25$), en accord avec la faible hygroscopicité des composés organiques en générale. Ces composés étant majoritairement émis dans ce type d'environnement.

L'environnement marin a été étudié lors de plusieurs travaux (Berg et al., 1998b; Swietlicki et al., 2000; Zhou et al., 2001; Vakeva et al., 2002; Dusek et al., 2003; Massling et al., 2003; Massling et al., 2006). Ces travaux couvrent les principaux océans du globe et présentent généralement deux modes hydrophiles, ($1.47 < GF_1 < 1.78$ et $2.06 < GF_2 < 2.14$), ce qui est supérieur à ce que l'on peut observer dans des

environnements urbains ou continentaux. On remarque que le mode le plus hydrophile ("mode sel de mer") est même plus hygroscopique que celui que l'on pourrait observer pour du sulfate d'ammonium pur ($GF=1.7$ à $RH=90\%$). Cela se traduit par la présence de composés encore plus hygroscopiques, comme le chlorure de sodium ($NaCl$) dont le GF est de 2.35 à $RH=90\%$.

Concernant les fractions en nombre, on remarque que les environnements de type urbain ($NF1=10-84\%$ et $NF2=16-90\%$) et continental pollué ($NF1=2-63\%$ et $NF2=37-100\%$) sont caractérisés par une grande variabilité de la fraction en nombre des différents modes. On observe cependant que la fraction en nombre du mode hydrophobe semble légèrement diminuer au profit de la fraction en nombre du mode hydrophile lorsqu'on passe d'un environnement urbain à un environnement continental pollué. Cela est en accord avec le phénomène de vieillissement de l'aérosol.

Les environnements de type troposphère libre ($NF1\approx 15\%$ et $NF2\approx 85\%$) et biogénique, ($NF1<7\%$ et $NF2=90-96\%$), bien que représentants des situations totalement opposées et incomparables, présentent des fractions en nombre marquées par la domination du mode le plus hygroscopique. Pour les mesures réalisées en troposphère libre, cela vient certainement du vieillissement de l'aérosol. Pour l'environnement biogénique, cela pourrait être expliqué par une forte production d'aérosols organiques secondaires.

Enfin, l'environnement marin ($NF1>80\%$ et $NF2<15\%$) est caractérisé par la domination du mode hydrophile $NF1$. La prédominance du mode hydrophile vient du faible nombre de particules de sel de mer dans le mode "sel de mer". Les particules de sel de mer se trouvent plus généralement dans un mode supermicronique. Seule une faible partie de ces particules sont assez petites pour se trouver dans le mode "sel de mer" (O'Dowd et al., 2004).

Ces résultats nous donnent un assez bon aperçu des différentes mesures en hygroscopicité qui ont été réalisées dans différents milieux. Cependant, ces données ne sont pas suffisantes pour obtenir les propriétés hygroscopiques spécifiques à chaque type de masses d'air. Des mesures plus fines, couplées avec des mesures chimiques pourront

peut être améliorer nos connaissances sur les propriétés hygroscopiques de ces masses d'air.

1.3.3. Croissance hygroscopique en sursaturation et propriétés CCN

Les aérosols mènent également à la formation des gouttelettes de nuage et des cristaux de glace en servant de noyaux de condensation nuageuse (Cloud Condensation Nuclei) et de noyaux de glaciation (Ice Nuclei). Les noyaux de condensation de nuage (CCN) correspondent donc au sous-ensemble de particules d'aérosols atmosphériques qui permettent la condensation de la vapeur d'eau et la formation des gouttelettes de nuage à un niveau donné de sursaturation de la vapeur d'eau (Seinfeld et Pandis, 1998). L'effet Kelvin (lié à la courbure de la particule) a tendance à empêcher la formation de gouttelette d'eau à cause de la tension de surface. La formation de gouttelettes d'eau dans une atmosphère propre requiert donc une sursaturation importante (on a vu qu'il fallait une sursaturation importante ($RH \approx 200\%$) pour former une gouttelette en nucléation homogène). Or de telles humidités n'existent pas dans l'atmosphère terrestre. Les particules d'aérosol jouent donc un rôle prépondérant dans la formation de gouttelettes en abaissant la tension de surface de la pellicule d'eau qui se forme à leur surface.

D'autre part, la présence de sels dissous dans un aérosol humide abaisse encore la sursaturation nécessaire à son activation. L'effet de la dissolution de sels est contenu dans le terme de Raoult. Les CCN sont donc des éléments clé du cycle hydrologique ainsi que du climat à la fois au niveau régional mais aussi global (Gunthe et al., 2009).

Il existe dans la littérature un débat non clos sur l'impact du terme de Kelvin ou du terme de Raoult sur la capacité d'un aérosol à être activé dans un nuage.

Dusek et al. (2006) ont étudié les spectres des CCN pour différents types d'aérosols sur un site non urbain. Ils concluent de leur étude que les concentrations en CCN sont principalement déterminées par la distribution en nombre et en taille de l'aérosol, plus secondairement par la composition chimique.

Mc Figgans et al. (2006) estiment au contraire que la chimie joue un rôle prépondérant lors de l'activation des particules en gouttelettes. Cependant, d'après eux, la composition est susceptible d'être importante seulement dans une classe de taille limitée.

Les particules inférieures à 40nm de diamètre sont peu susceptibles de s'activer en gouttelettes de nuage quelque soit composition chimique. D'un autre côté, les particules suffisamment grandes contiendront presque toujours assez de matériel pour être activées. Ils estiment nécessaire de déterminer la composition chimique de l'aérosol en fonction de leur taille (entre 40 et 200nm), et de coupler ces informations à celles obtenues sur l'état de mélange de la population d'aérosol. Il semblerait donc que la question ne soit pas totalement tranchée.

La connaissance de l'hygroscopicité de l'aérosol apporte des informations sur ses capacités CCN. L'hygroscopicité de l'aérosol permettra en effet de fournir une évaluation de sa fraction en espèces actives vis-à-vis de la vapeur d'eau (habituellement réduite à la fraction en sels inorganiques).

Pendant longtemps, seule la présence de sels inorganiques à l'intérieur des particules était prise en compte par les scientifiques pour mesurer leur capacité à former des CCN. Bilde et Svenningsson (2004) suggèrent en effet, concernant l'activation des CCN, que la présence d'une petite quantité de sel pourrait avoir un effet important sur le comportement hygroscopique des particules contenant des matériaux organiques. Une particule contenant un noyau solide de matériel organique présente des difficultés à s'humidifier et à s'activer. Ces difficultés sont réduites en présence de sel inorganique. Des travaux récents montrent cependant l'importance de certains composés organiques solubles. Concernant les AOS, l'aspect important de leur comportement dans l'atmosphère est leur capacité à servir de noyaux de condensation pour les gouttelettes de nuage en conditions sursaturées. Certaines études sur la croissance hygroscopique de différents composés organiques ont démontré que des produits organiques hydrosolubles dans l'aérosol atmosphérique ont pu agir comme des noyaux de condensation nuageuse (Cloud Nucleation Nuclei) ou glaçogène (Ice Nuclei) (Marcolli et al., 2004; Svenningsson et al., 2006).

Une difficulté majeure qui apparaît lorsque l'on tente de lier hygroscopicité et fraction de sels solubles de l'aérosol est la complexité chimique de cet aérosol. Une manière de simplifier le problème est de considérer la croissance hygroscopique de l'aérosol comme

la somme des croissances de chacun de ses composés individuels (en négligeant les effets d'interactions entre composés)

1.4. Hygroscopicité d'une particule de composition complexe : Relation ZSR (Zdanovskii–Stokes–Robinson)

La relation ZSR (Zdanovskii–Stokes–Robinson) est une simplification du calcul de croissance hygroscopique d'un aérosol complexe. Cette théorie suppose qu'aucune interaction ne se produit entre les divers composés de la solution, et consiste à calculer l'hygroscopicité d'un aérosol complexe en faisant la somme des hygroscopicités de chacun des composés, pondérée par leurs fractions massiques ou molaires, d'après la formule suivante :

$$GF_{global} = \sqrt[3]{(\varepsilon_a GF_a^3 + \varepsilon_b GF_b^3)}$$

où ε_a et ε_b sont les fractions massiques (ou molaires) des différents composés et GF_a et GF_b sont les facteurs de grossissement respectifs des composés a et b.

Plusieurs études ont montré que la théorie ZSR était validée dans le cas de l'étude de l'hygroscopicité de mélanges bien définis (Chan et Chan, 2003). Dans la plupart des cas, cette théorie fonctionne assez bien en décrivant l'hygroscopicité des mélanges organiques-organiques et organiques-inorganiques et peut être utilisée comme une bonne estimation du facteur de grossissement d'un aérosol complexe (Kanakidou et al., 2005). Cette théorie, qui prend en compte tous les solutés de manière indépendante, est en effet souvent utilisée pour estimer la croissance hygroscopique des particules d'aérosol constituées de sels inorganique et de composés organiques (Virkkula et al., 1999; Cruz et Pandis, 2000; Chan et Chan, 2003; Prenni et al., 2003, Gysel et al., 2004). La théorie ZSR, qui a été étudiée et comparée aux données disponibles par plusieurs auteurs (Clegg et Seinfeld, 2006; Marcolli et al., 2004) avec de bons résultats, fait partie des modèles les plus souvent utilisés.

Tong et al. (2008) ont comparé différents modèles de calcul du coefficient d'activité pour des aérosols atmosphériques contenant des mélanges de sels, de composés organiques et d'eau. D'après eux, étant donné que la composition chimique et les propriétés physiques de la fraction organique sont mal connues, les approches simplifiées du type ZSR sont plus facilement réalisables que des modèles plus compliqués comme le modèle de Ming et Russell 2005 (Raatikainen, T., Laaksonen, A., 2005) ou encore le modèle X-UNIFAC.3 (Erdakos, et al., 2006).

Moore et Raymond (2008) ont observé la déliquescence et l'hygroscopicité des aérosols artificiels contenant du sel et/ou des mélanges organiques d'acides dicarboxyliques, et les ont comparées avec la théorie ZSR pour modéliser la dissolution incomplète de certaines espèces. D'après eux, les différentes espèces chimiques ne contribuent pas nécessairement de la même manière à l'hygroscopicité et ils ont observé que le point de déliquescence et l'hygroscopicité ont été sensiblement diminués pour les mélanges composés de produits organiques et de sel inorganique, comparé au sel inorganique pur. Les prévisions de la règle de mélange de ZSR basée sur des mesures expérimentales étaient en accord avec les données.

D'après Svenningsson et al. (2006), la fraction organique des aérosols atmosphériques contient une multitude de composés et seulement une petite fraction de ces composés peut être identifiée et mesurée. Dans leurs travaux, ils ont étudié l'hygroscopicité de différents mélanges d'aérosols à différentes humidités relatives. Ces mélanges étaient censés être représentatifs de certaines catégories de masses d'air. En effet, en utilisant des données sur la composition chimique de différents types d'aérosols, ils ont préparés plusieurs mélanges représentatifs de divers types de masses d'air. Le mélange "MIXBIO" représentait l'aérosol dans des régions dominées par les feux de biomasse et était basé sur les données d'Artaxo et al. (2002) et de Mayol-Bracero et al. (2002). "MIXSEA" représentait l'aérosol marin, basé sur le travail de Raes et al. (2000). "MIXPO", basé sur le travail par Decesari et al. (2001) et Zappoli et al. (1999), représentait l'aérosol continental et pollué. Enfin, "MIXORG" est un mélange des 3 composés organiques inclus dans les trois mélanges ci-dessus, c'est-à-dire levoglucosan, acide succinique et acide fulvique. L'application de la ZSR à ces différents mélanges a donné de bons résultats, excepté pour

le mélange "MIXSEA" dont l'hygroscopicité était surestimée par la théorie ZSR. Malgré les données disponibles, les auteurs n'ont pu trouver de raisons valables à cette différence même si les hypothèses se tournent vers la densité et le facteur de forme cristalline du chlorure de sodium, ainsi que vers l'évaporation de certains composés.

Il demeure cependant dans certains cas des limites à cette théorie, qui sont difficiles à expliquer. Certains écarts ont été mesurés par rapport à la théorie ZSR et sont souvent décrits par la capacité des composés organiques à "saler" ou "dessaler". En effet, ces composés organiques sont capables de diminuer ou d'augmenter l'hygroscopicité de la particule par le biais de leurs interactions avec les composés inorganiques. Des études ont montré que certains composés organiques pouvaient diminuer l'hygroscopicité du chlorure de sodium alors que d'autres pouvaient augmenter celle du sulfate d'ammonium. (Prenni et al., 2003; Choi et Chan, 2002a; Cruz et Pandis, 2000).

1.5. Vers un paramètre unique des propriétés hygroscopique : κ

Afin de simplifier encore les propriétés hygroscopiques et ainsi pouvoir intégrer celles-ci dans les modèles de simulation climatique, Petters et Kreidenweis (2007) ont défini un seul paramètre pour caractériser la croissance hygroscopique des aérosols en sous-saturation et l'activité des CCN en sursaturation. Dans leurs travaux, ils ont ramené les observations à un modèle utilisant un seul paramètre, κ , qui représente une mesure quantitative de l'hygroscopicité et de l'activité CCN. Les valeurs de κ pour des composés spécifiques, ou pour des mélanges, peuvent être déterminées expérimentalement à l'aide de l'activité CCN ou les données d'hygroscopicité. Le paramètre d'hygroscopicité κ est défini à travers son effet sur l'activité de l'eau de la solution.

A partir de la théorie de Köhler,

$$S = a_w \exp \left[\frac{4M_w \sigma_a}{RT \rho_w D} \right]$$

les auteurs ont proposé une paramétrisation de κ en fonction de l'activité de l'eau a_w , du volume de la particule V_s et du volume d'eau V_w .

$$\frac{1}{a_w} = 1 + \kappa \frac{V_s}{V_w}$$

D'après les mesures rassemblées, ils obtiennent une classification des différents aérosols en fonction de κ . Pour une espèce très active en tant que CCN comme NaCl, κ est situé entre 0.91 et 1.33. Les espèces un peu moins actives voient leur κ situé entre 0.01 et 0.5. Enfin les espèces hydrophobes présentent un κ proche de 0. Les mesures sur des particules atmosphériques présentent un κ situé entre 0.1 et 0.9. Si la composition et l'hygroscopicité de chaque composé sont connues, on peut alors obtenir un paramètre κ correspondant un aérosol composé de plusieurs espèces en pondérant les valeurs par la fraction volumique de celles-ci selon la formule:

$$\kappa = \sum_i \varepsilon_i \kappa_i$$

Les auteurs ont ainsi pu vérifier que le calcul de ce paramètre κ , ainsi que de sa règle de mélange, fonctionnaient en les appliquant à un ensemble de composés purs ou de mélanges connus. D'après eux il leur semblerait également possible, à l'aide d'études plus poussées, d'appliquer ce paramètre aux particules ayant subi un effet de recouvrement (ou "coating").

1.6. Phénomène de recouvrement : "Coating"

Le phénomène de recouvrement ("coating") correspond au dépôt à la surface d'un noyau d'un composé d'hygroscopicité différente. La question primordiale consiste à savoir si ce composé arrive à masquer totalement ou partiellement le caractère hygroscopique du noyau vis-à-vis de la vapeur d'eau environnante. Semenuik et al. (2007) ont étudié l'hygroscopicité des particules possédant un recouvrement. Leurs travaux ont montré que la présence d'un recouvrement pouvait modifier les propriétés hygroscopiques des particules de deux manières : soit en abaissant le point de déliquescence, facilitant ainsi l'activation des particules en CCN, soit en réduisant ou en augmentant, en fonction de la composition chimique du recouvrement, l'hygroscopicité globale des particules. Par exemple, certains composés organiques peuvent rendre la surface d'une particule d'aérosol hydrophobe.

Parmi les mesures qu'ils ont réalisées (noyaux de NaCl recouverts de sulfate ou de chlore), Semenuik et al. (2007) ont pu noter que l'absorption d'eau commençait entre 50% et 60% d'humidité relative mais que les premiers changements morphologiques majeurs apparaissaient plutôt vers 70%. Une sphère de déliquescence, adjacente au noyau de la particule, se forme entre 70% et 76% d'humidité relative quand la déliquescence apparaît ou quand la phase liquide est capable de casser le recouvrement solide externe. Cette sphère grandit jusqu'à engloutir la particule quand l'humidité augmente. En dessous de 76% d'humidité, on peut observer un processus de déliquescence multi-étapes. Mais au delà de 76%, le facteur dominant dans la croissance hygroscopique, c'est l'hygroscopicité due au NaCl. L'efflorescence est également dominée par les propriétés du NaCl même si la présence d'autres phases empêche la formation d'un seul cristal de NaCl. L'efflorescence apparaît lorsque l'humidité relative redescend entre 49% et 44%. Les recouvrements observés peuvent à la fois augmenter la solubilité des particules et baisser la déliquescence effective des particules.

Plusieurs travaux (Donaldson et al., 2006; Chan et al., 2007; Villani et al., 2008) ont étudié l'influence des recouvrements organiques. Ces travaux récents ont montré plusieurs manières dont la nature physico-chimique d'un recouvrement peut influencer des propriétés telles que le transport des gaz atmosphériques par l'interface, l'activation des noyaux de nucléation de nuage, l'absorption des composés hydrophobes, le transport des polluants par l'interface, ainsi que les taux, les mécanismes et les produits de réaction chimique. Cependant, la présence de ces recouvrements ne semble pas, d'après les auteurs, influencer l'hygroscopicité des aérosols, à moins que l'épaisseur du recouvrement ne soit importante (plusieurs dizaines de nanomètres). De même, Folkers et al. (2003) ont mesuré les variations d'humidification de particules de bisulfate d'ammonium (NH_4HSO_4) recouvertes des produits de photo-oxydation de l' α -pinène et de N_2O_5 , plus hydrophobes. Leurs résultats sur des recouvrements fins (quelques nanomètres) montrent une baisse de l'efficacité de l'absorption de l'eau par les particules mais cela est interprété comme une diminution de la solubilité de N_2O_5 dans le recouvrement plutôt que l'effet de barrière que pourrait entraîner la présence d'un recouvrement.

L'impact de la présence d'un recouvrement à la surface d'un aérosol est encore assez mal documenté. S'il ne masque pas totalement le caractère hygroscopique du noyau, malgré une épaisseur importante, il semble cependant pouvoir modifier en partie les propriétés hygroscopiques moyennes de l'aérosol. A l'aide de mesure en volatilité, nous approfondirons ces résultats en retirant par volatilisation des couches supérieures de l'aérosol.

1.7. Effet de la température : Volatilité

L'étude des propriétés volatiles des particules est basée sur le fait que la température de volatilisation d'une particule dépend de sa composition chimique. Sous l'effet de la température, une partie ou la totalité de l'aérosol va s'évaporer, affectant ainsi sa granulométrie. La Figure 6 présente la réponse classique d'un aérosol complexe soumis à la volatilisation. Selon le type d'aérosol mesuré, nous pouvons observer après la phase de volatilisation qu'une partie de l'aérosol s'est volatilisée. On voit ainsi apparaître un ou plusieurs modes à gauche du mode initial (D_0) donc les particules ont vu leur taille diminuer. Il arrive aussi qu'une partie des aérosols demeure indifférente à la volatilisation. Ces particules réfractaires n'ont pas ou très peu diminué en taille.

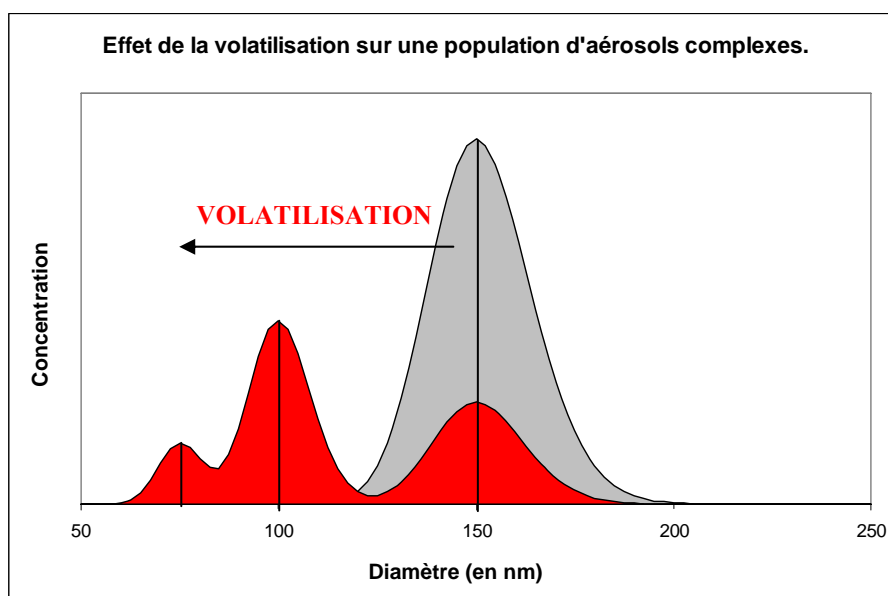


Figure 6 : Effet de la volatilisation sur une population d'aérosols complexes de diamètre initial $D_0=150\text{nm}$.

L'étude de la volatilité pourrait nous permettre de déterminer les propriétés hygroscopiques du noyau de l'aérosol dans le cas où l'on étudierait un aérosol ayant subi un phénomène de recouvrement. En choisissant une température adéquate, il serait en effet possible d'évaporer les couches supérieures de l'aérosol et retrouver ainsi la signature hygroscopique du noyau.

1.8. Conclusions

A partir des connaissances que nous venons de présenter, notamment le lien qui unit humidité relative, composition chimique, comportement hygroscopique et activité CCN, nous allons maintenant pouvoir étudier le comportement hygroscopiques des particules, générées de manière synthétique en laboratoire ou prélevées directement dans l'atmosphère. Mais avant cela, il convient de détailler les différents outils et instruments qui ont été mis à notre disposition ou que nous avons développés durant ce travail. Cette thèse est en effet essentiellement basée sur une approche expérimentale.

2. Dispositifs expérimentaux

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différents outils et appareils que nous avons utilisés et/ou développés lors des travaux effectués dans le cadre de cette thèse au sein du Laboratoire de Météorologie Physique. L'ensemble de ce dispositif, que ce soit les systèmes de génération d'aérosol (atomiseur, brûleur...) ou encore les systèmes de mesure des propriétés hygroscopiques des particules (H-TDMA / VH-TDMA) nous ont permis d'étudier le comportement des aérosols synthétiques produits en laboratoire par ces systèmes de génération, mais aussi des aérosols atmosphériques. Ces différents systèmes sont décrits dans les paragraphes suivants.

2.1. Systèmes de génération d'aérosols synthétiques

La génération d'aérosols synthétiques est un point important dans l'étude de l'hygroscopicité des particules. En effet, il est primordial de pouvoir générer des aérosols de composition, de taille, de concentrations connues. L'objectif de telles mesures est de pouvoir tester le comportement théorique de certains composés dans un environnement contrôlé afin de pouvoir interpréter les mesures réalisées en atmosphère réelle. Pouvoir contrôler la composition chimique permet d'étudier les propriétés hygroscopiques en fonction de la chimie, de pouvoir étudier des composés purs ou des mélanges. Le fait de pouvoir contrôler la taille et la concentration des particules générées est important pour pouvoir obtenir des résultats clairs sur les différents appareils qui analyseront cet aérosol. Il existe plusieurs systèmes permettant de générer des aérosols synthétiques que nous allons détailler. Ces systèmes sont classés selon le type de particules produites.

2.1.1. Générer des aérosols purs à partir de sels ou de latex

Afin de produire un aérosol simple, un des moyens les plus efficaces consiste à nébuliser une solution dans laquelle sont dissous le/les composés chimiques que l'on veut

étudier. L'appareil que nous avons couramment utilisé au sein du LaMP pour générer des aérosols est un nébuliseur (Modèle TSI 3076).

Le principe de fonctionnement est relativement simple. Une arrivée d'air filtré pour éviter les impuretés, comprime (≈ 2 bar) une solution dans un flacon. La solution est alors injectée puis vaporisée à travers un petit orifice pour former une population de gouttelettes polydispersées qu'il convient d'assécher afin d'obtenir une population d'aérosols de composition connue. La solution nébulisée est réalisée à partir d'eau ultrapure ($18.2\text{M}\Omega$) dans laquelle nous avons soit dissout un sel pur (NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{NO}_3\dots$), soit ajouté une solution de PolyStyrène Latex (PSL). Les aérosols de taille connue issus de la nébulisation de solutions contenant un ou des sels permettent soit d'étudier les sels en tant que composés chimiques présents dans l'atmosphère, soit à calibrer les instruments mesurant la taille des particules dans des conditions d'humidité relative importante car leurs propriétés hygroscopiques sont généralement bien documentées. Les aérosols produits à partir des solutions de PSL sont utilisés quant à eux pour calibrer les instruments à des humidités relatives faibles. En effet, les solutions de PSL utilisées sont des solutions de particules (billes) de latex de taille unique. De plus, ce composé étant hydrophobe, il n'y a pas de changement de taille de ces particules en fonction de l'humidité relative. En nébulisant par exemple des particules de 100nm de diamètre, nous pouvons ainsi vérifier que nos instruments en aval du nébuliseur mesurent également des particules de 100nm.

A l'aide de microvannes et de chambre de dilution, le débit, la pression et la concentration des particules en sortie du nébuliseur peuvent être ajustés en fonction des besoins de l'opérateur. Concernant les sels, la concentration de la solution nébulisée influence la taille des aérosols produits. En faisant varier ces différents paramètres, il est donc possible de modifier le spectre granulométrique des aérosols produits par nébulisation.

2.1.2. Générer des suies

2.1.2.1. Par combustion : système CAST

La génération de suie suppose un autre type d'instrumentation. Une des techniques les plus réalistes consiste à brûler un mélange gazeux dans un appareil de type CAST (Combustion Aerosol STandard). La Figure 7 présente le mode de fonctionnement du CAST (Modèle Jing miniCAST 4202). Un mélange gazeux d'air et de carburant (propane), est brûlé. La flamme est soufflée horizontalement pour empêcher la combustion complète et former ainsi des particules de suie. Les particules sont ensuite transportées par ce gaz porteur et diluées pour diminuer leur concentration qui est très importante au niveau du brûleur.

Les particules formées sont donc des particules de suies, composées à la fois de Carbone Élémentaire et de Carbone Organique. La fraction de Carbone Organique peut être modifiée en faisant varier le rapport carburant/O₂ du mélange gazeux qui est brûlé. En modifiant les débits des gaz d'extinction et de dilution, il est également possible de faire varier la taille moyenne des particules formées ainsi que la concentration de celles-ci. La dilution est importante dans ce système car le nombre de particules générées est très important.

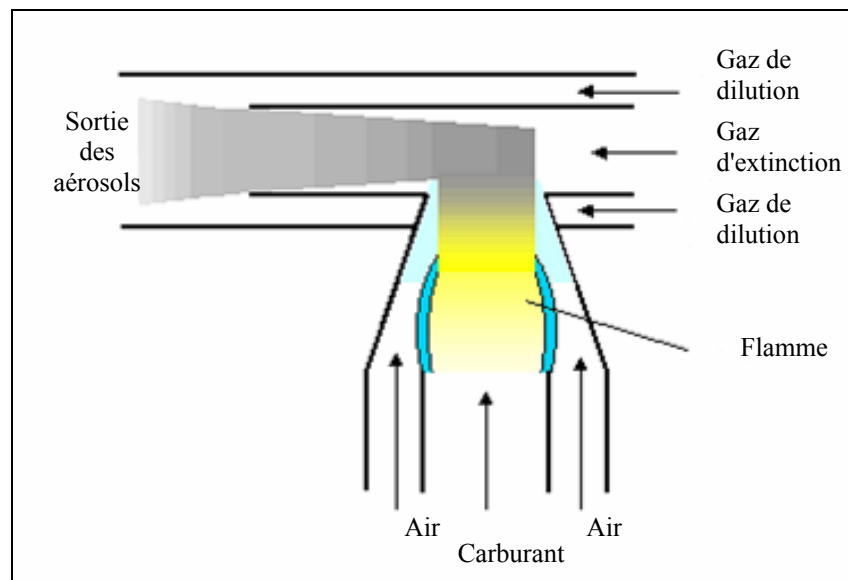


Figure 7 : Schéma de fonctionnement du Mini CAST.

2.1.2.2. Par arc électrique : système PALAS GFG1000

Il existe un autre système permettant de générer des suies, basé sur le phénomène d'arrachage de particules de graphite par arc électrique. Le système que nous avons utilisé est un PALAS GFG-1000. Il est composé de deux électrodes de graphite traversées par un courant électrique. A chaque décharge, l'arc électrique arrache des particules de graphite qui sont évacuées par un gaz porteur (généralement de l'argon). Ces suies sont exclusivement composées de Carbone Elementaire, contrairement aux suies générées à l'aide du CAST. En effet, les électrodes qui composent le GFG-1000 sont en graphite pur et le gaz porteur est constitué d'argon qui demeure inerte alors que le CAST utilise un mélange gazeux composé entre autre d'oxygène et de propane capable de générer du carbone organique. Là encore, on peut faire varier la taille et la concentration de l'aérosol en faisant varier l'intensité du courant électrique, le débit du gaz porteur et du gaz de dilution.

Nous avons présenté différents systèmes permettant de générer des aérosols synthétiques de compositions différentes. En fonction des particules à étudier (sels ou suies) ou des expériences à réaliser (mesures d'hygroscopicité, calibrage à une humidité relative faible ou élevée, il convient de choisir l'appareil adéquat). En faisant varier certains paramètres physico-chimiques (débit, concentration, rapport carburant/O₂), il est possible de faire varier la taille et la composition des particules générées. La taille des particules générées va de quelques nanomètres pour les particules de sels à plusieurs micromètres pour les suies mais la gamme de taille généralement utilisée par nos mesures se situe plus entre 20 et 200 nanomètres.

Puisque ce type d'instruments génère une quantité d'aérosol très importante, capable d'endommager les instruments placés en aval, ou encore de saturer certains capteurs, il est important d'associer à ces systèmes de génération des modules de dilution pour empêcher ce genre de problèmes.

2.2. Systèmes de mesures d'hygroscopicité : le système HTDMA

La croissance hygroscopique des aérosols est mesurée à l'aide de systèmes appelés HTDMA (Hygroscopicity Tandem Differential Mobility Analyser). Ces systèmes

mesurent les changements de granulométrie (taille) de l'aérosol soumis à des variations d'humidité relative. Rader et Mc Murry (1986) ont été les premiers à utiliser ce système pour mesurer l'hygroscopicité des particules.

Depuis 2003, les travaux de Paolo Villani au sein du Laboratoire de Météorologie Physique ont abouti à la réalisation de plusieurs instruments permettant de mesurer et d'étudier le caractère hygroscopique des particules (Villani, 2006). Ce sont ces instruments que nous allons décrire dans les paragraphes suivants.

2.2.1. Principes de fonctionnement du VHTDMA

En fonction de leur composition chimique et de l'humidité relative (RH en %) au sein de laquelle elles se trouvent, les particules d'aérosol vont grandir par croissance hygroscopique en absorbant/adsorbant une certaine quantité d'eau. Hanël (1976) est l'un des premiers à décrire ce phénomène de croissance hygroscopique avec des sels inorganiques.

En pratique, afin de mesurer la croissance hygroscopique d'une population de particules, on lui fait subir une série de conditionnements. L'aérosol est tout d'abord séché par diffusion à travers un tube rempli de silicagel (Diffusion Dryer). Son humidité résiduelle est alors inférieure à 10%. Il traverse ensuite une première colonne DMA (Differential Mobility Analyser), utilisée pour sélectionner une taille de particules ($D_0 = D_p^{<10\%}$), transformant ainsi le flux d'aérosols polydispersés en aérosols monodispersés. Ces particules passent ensuite à travers un système de conditionnement humide (le plus souvent une membrane nafion) dans lequel leur humidité peut être contrôlée, le plus souvent fixée à 90% ($D_p^{90\%}$). Le flux d'aérosol passe enfin dans une seconde colonne DMA qui, elle, balaye toute une gamme de tension (Principe du Differential Mobility Particle Sizer), avant de traverser finalement le bloc optique d'un compteur de particule ou CPC (Condensation Particle Counter) (Villani et al., 2008). On obtient alors une courbe granulométrique de l'aérosol. Le traitement de ces données permet généralement d'obtenir un ou plusieurs modes hygroscopiques. Ce système permet donc de caractériser le facteur de grossissement hygroscopique (HGF: Hygroscopic Growth Factor) de l'aérosol en calculant le rapport:

$$HGF(90\%) = \frac{D_p^{(\approx 90\%)}}{D_0^{(\leq 10\%)}}$$

qui correspond au rapport entre le diamètre de la particule à 90% d'humidité relative et le diamètre de cette particule sèche. Ce système permet de mesurer in situ la croissance hygroscopique des particules pour des tailles allant de 20 à 200nm, avec une résolution de quelques minutes par taille.

Afin de pouvoir mesurer les propriétés hygroscopiques des particules, mais aussi tenter d'appréhender le rôle de leur structure, généralement liée aux phénomènes de condensation des gaz sur le noyau de condensation (Condensation Nucleus), Villani et al. (2008) ont associé au HTDMA un système de thermo-désorption de type VTDMA (Volatility Tandem Differential Mobility Analyser) selon les travaux de Johnson et al. (2004), pour mettre au point un VH-TDMA (Volatility Hygroscopicity Tandem Differential Mobility). Le VTDMA fonctionne sur les mêmes bases que le HTDMA mais dans le cas du VTDMA, le système de conditionnement humide est remplacé par un système de conditionnement thermique. Il s'agit d'un four dans lequel la température peut être réglée et en fonction de laquelle une certaine épaisseur de l'aérosol est volatilisée.

La Figure 8 présente le fonctionnement du VHTDMA construit au LaMP. Cet appareil associe deux aspects importants concernant l'étude des particules d'aérosol et est décrit de manière plus détaillée dans les travaux de Villani et al. (2008).

L'aérosol est aspiré au niveau de l'inlet (débit ≈ 2 l/min). Il est ensuite asséché dans un tube rempli de silicagel puis entre dans la première partie du système, une colonne DMA qui va permettre de sélectionner une taille de particule. La boucle de ce DMA possède un débit d'environ 10 l/min. Une fois l'aérosol sélectionné en taille, une partie du flux est aspirée par le CPC, pour compter les particules présentes à la taille sélectionnée alors que la partie restante de l'aérosol passe dans les différents systèmes de conditionnement. Le four permet, si nécessaire, de chauffer l'aérosol (T° du four variable entre 50 et 250°C) et donc de volatiliser une partie de ses composants. Le système de pré-humidification (membrane nafion) permet quant à lui de porter l'aérosol à une humidité relative importante ($\approx 90\%RH$) avant de rentrer dans la seconde partie de l'appareil. Cette seconde partie est composée d'un DMA, couplé à un système d'humidification, et permet de mesurer les variations granulométriques de l'aérosol après les différents conditionnements

à l'aide d'un second CPC. La seconde boucle DMA possède un débit d'environ 5 l/min. La partie humidification du VHTDMA est entièrement confinée dans une enceinte réfrigérée par un système Pelletier. Ce système de pelletier maintient la température à l'intérieur de l'enceinte à quelques degrés (ΔT proche de -5°C) en dessous de la température ambiante pour favoriser l'humidification du système.

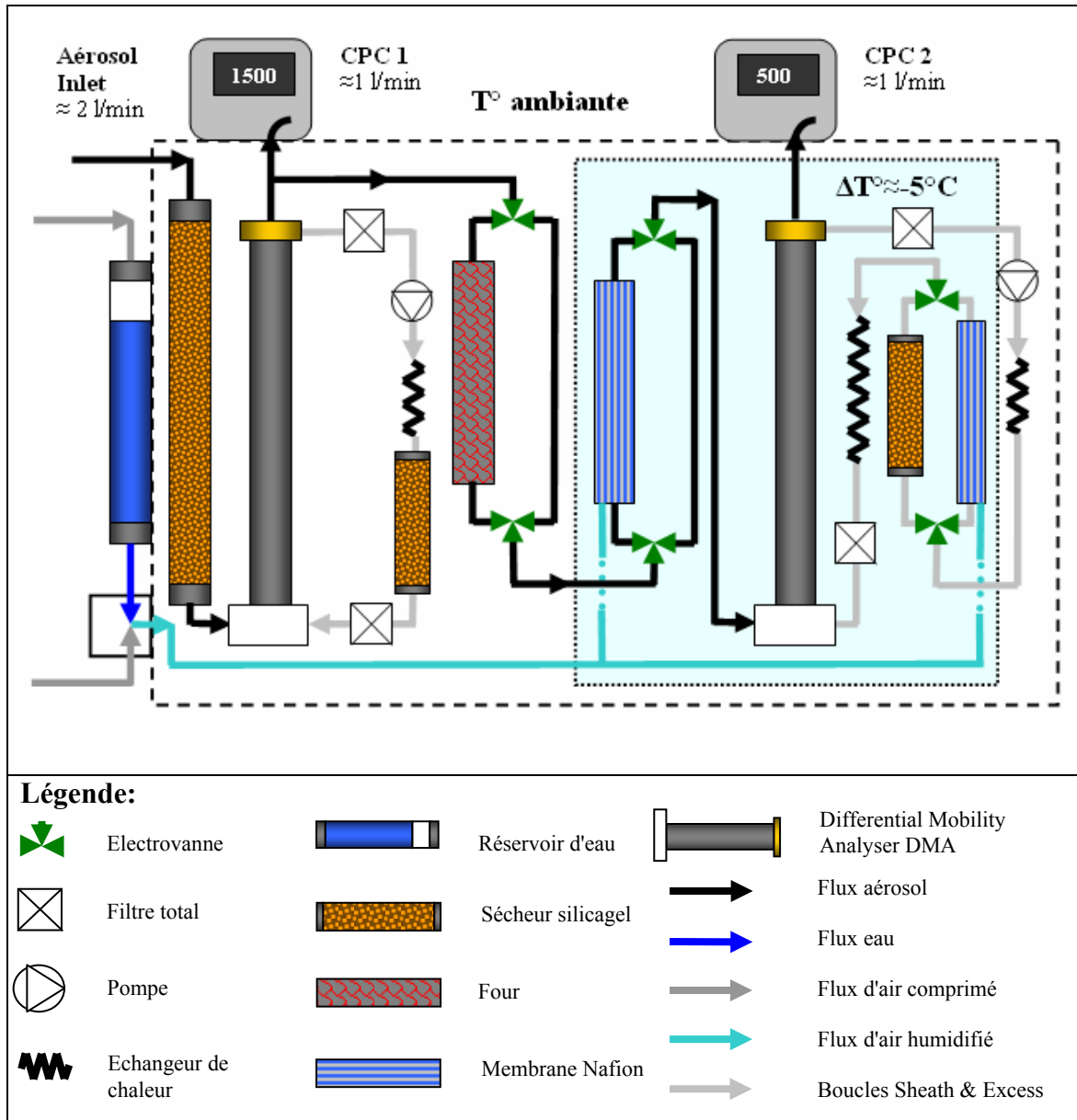


Figure 8 : Schéma de fonctionnement du VHTDMA développé au LaMP (Villani et al., 2008).

Nous pouvons ainsi, par le biais de plusieurs jeux d'électrovannes, mesurer la croissance hygroscopique avec ou sans thermo-désorption préalable. Cela permet à la fois la quantification des fractions volatiles et non-volatiles de l'aérosol, mais aussi l'analyse des propriétés hygroscopiques de plusieurs fractions chimiques de l'aérosol et la détermination du degré de mélange.

2.2.2. Le HTDMA simplifié

Dans le cadre de mesures d'hygroscopicité réalisées au sommet du puy-de-Dôme, nous avons également utilisé un système HTDMA simplifié, automatisé et moins encombrant. On retrouve le système de Tandem Mobility Analyser (double DMA) dans lequel est placé un système d'humidification. La Figure 9 ci-dessous présente le schéma de fonctionnement du HTDMA construit au sein du LaMP.

La vocation de cet appareil étant de réaliser des mesures en continu de l'hygroscopicité de l'aérosol au sommet du puy de Dôme dans le cadre du projet européen EUSAAR (European Supersites for Atmospheric Aerosol Research <http://www.eusaar.net/>), il répond à un certain cahier des charges au niveau de la conception. L'aérosol est aspiré au niveau de l'inlet (débit ≈ 0.6 l/min) puis il est asséché à travers un tube rempli de silicagel avant de rentrer dans le système. Comme pour le VHTDMA, le système est confiné dans une enceinte réfrigérée par des pelletiers (ΔT proche de -5°C). Après avoir été sélectionnées en taille dans le premier DMA, les particules passent dans le système d'humidification (membrane nafion) puis entrent dans le second DMA. L'humidité relative est donc imposée par l'humidité de l'aérosol à l'entrée du DMA2 et pilotée par le DPM (Dew Point Mirror) placé sur la boucle du second DMA. En fonction de l'humidité mesurée, le DPM va commander l'augmentation ou la diminution de l'humidité qui est envoyée dans la membrane nafion jusqu'à atteindre l'humidité choisie par l'opérateur (setpoint). Les particules passent donc dans ce second DMA qui balaye toute une gamme de tensions afin de mesurer leur réponse à l'aide d'un CPC à eau (Modèle TSI 3782).

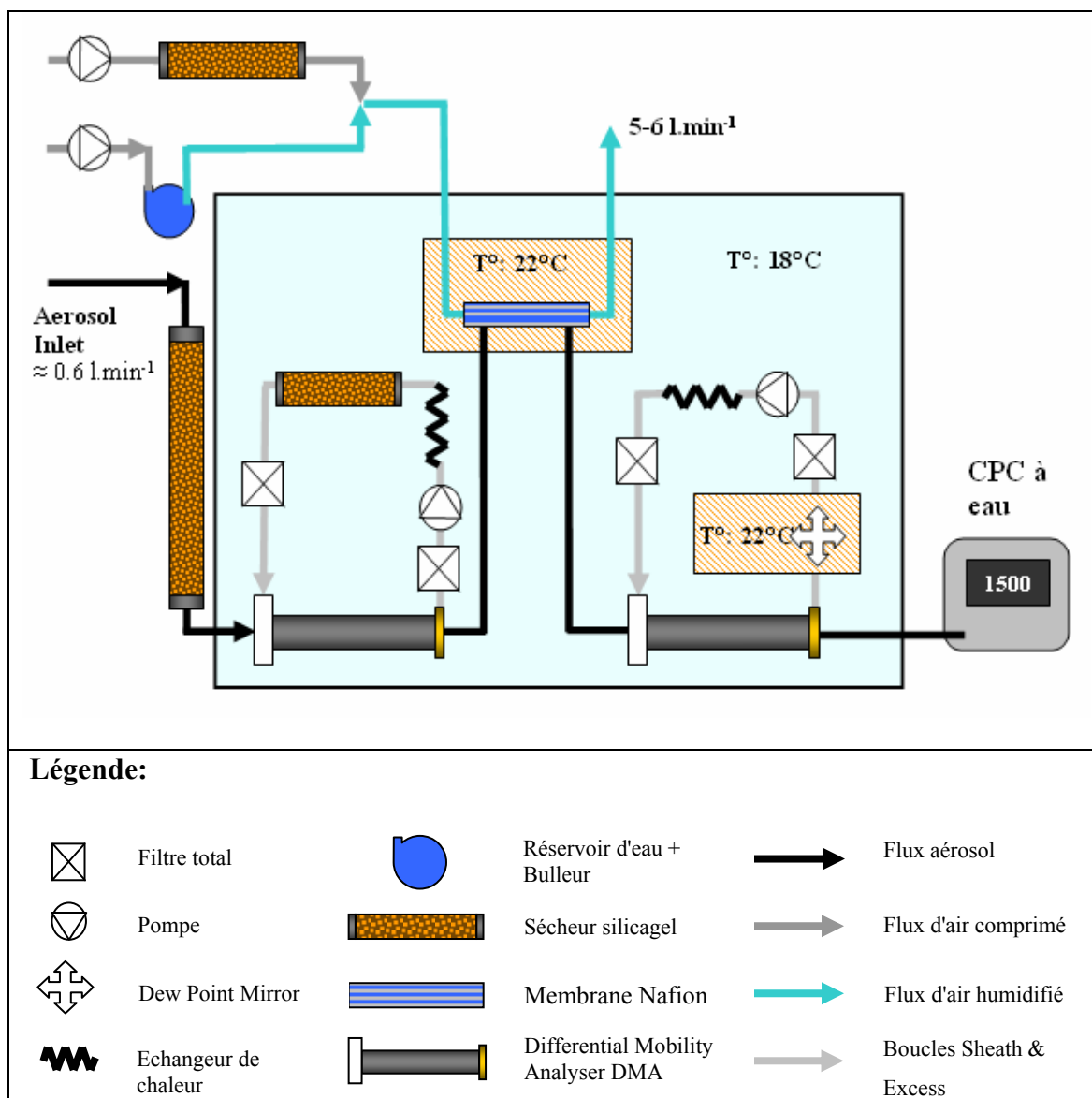


Figure 9 : Schéma de fonctionnement du HTDMA développé au LaMP.

Les différences entre les 2 systèmes (VH-TDMA et H-TDMA) sont donc assez importantes. Le HTDMA ne possède pas de système de volatilisation, ni de premier CPC en sortie du premier DMA. Grâce à des pompes placées à l'entrée du système, il ne nécessite pas de ligne d'air comprimé comme le VHTDMA. De plus, le CPC en sortie du système fonctionne avec de l'eau et non avec du butanol. Cela permet à ce système d'avoir une maintenance et un entretien plus simple et d'être également plus facilement transportable. La différence majeure entre ces deux systèmes réside dans le mode

d'humidification dans la boucle du second DMA. Ceci engendre des inconvénients que nous allons détailler.

2.2.3. Avantages et inconvénients des 2 systèmes : HTDMA / VHTDMA

Comme on peut le voir sur Figure 8, le système VHTDMA dispose d'un double système d'humidification avec une pré-humidification de l'aérosol avant l'entrée dans le second DMA ainsi que l'humidification de la boucle sheath du DMA2. Cela permet de faire varier l'humidité du système assez rapidement (une dizaine de minutes entre des mesures en atmosphère ($RH < 20\%$) et des scans en humidité ($RH \approx 90\%$)). Ce double système d'humidification demeure moins stable qu'un système d'humidification basé sur la présence d'un Dew Point Mirror comme cela est le cas sur le HTDMA.

En effet, le HTDMA possède grâce au Dew Point Mirror une excellente stabilité de l'humidité relative. Cependant, ce système d'humidification du HTDMA est asservi par l'humidité qui est envoyée dans la membrane nafion. Cette humidité entre donc directement dans le DMA2 en même temps que l'aérosol, ce qui contribue à humidifier progressivement la boucle sheath/excess air. La quantité d'eau envoyée dans la membrane est contrôlée en fonction des différents capteurs d'humidité présents sur le DMA2, notamment le Dew Point Mirror. Ce système assure une excellente stabilité de l'humidité à l'intérieur du DMA2 une fois l'équilibre atteint mais réagit très mal aux variations rapides d'humidité. En effet, chaque changement d'humidité entraîne un apport ou un retrait d'humidité dans la boucle et il faut plusieurs heures pour que celle-ci arrive à une humidité stable et égale à l'humidité demandée par l'opérateur (Setpoint).

C'est pourquoi le système HTDMA, construit dans cette configuration, réagit très mal aux variations d'humidité dans le système. Sa bonne stabilité, une fois l'équilibre atteint, fait de lui un excellent instrument de mesure de l'hygroscopicité en continu, objectif du programme EUSAAR (European Supersites for Atmospheric Aerosol Research).

2.2.4. Traitement des données

Les systèmes TDMA réalisent des mesures granulométriques de l'aérosol dans différentes conditions (humidité, volatilité, plusieurs diamètres), et ce avec un pas de

temps de quelques minutes. Associées avec les nombreux paramètres qu'il est nécessaire d'enregistrer, ces mesures génèrent un ensemble de données relativement conséquent. Le traitement de ces données vise à identifier un ou plusieurs modes dans une courbe granulométrique. La manière d'y parvenir est cependant sensiblement différente selon l'instrument utilisé. Nous allons maintenant décrire brièvement la méthodologie mise en place pour le traitement des données.

2.2.4.1. Traitement des données VHTDMA :

Les données générées par le VHTDMA sont enregistrées sous la forme de fichiers ".csv" (.Comma Separated Value : données compatibles Excel avec ";" comme séparateur), par mode de fonctionnement (HTDMA, VTDMA, VHTDMA, DCTDMA (Dry Cold TDMA : Shift Test), par date et par diamètre initial D_0 . Par exemple, le fichier VHTdma-20080701-0100.csv regroupe toute les données enregistrées en mode VH, le 01/07/2008 pour $D_0 = 100\text{nm}$. Chaque journée, un fichier paramètre (par-20080701.csv) est créé, qui regroupe les différents paramètres enregistrés dans l'appareil (RH, T° , flux...).

On utilise une routine semi automatique créée sous LabVIEW au laboratoire pour décomposer la distribution en taille de l'aérosol détecté après le deuxième DMA en une somme de plusieurs modes de type log-normal. Ce programme affiche les distributions brutes de chaque scans enregistrés un par un. L'opérateur, en fonction de l'allure de la courbe, demande au programme de rechercher 1, 2 ou 3 différents modes. Par itération, le programme essaye de "fitter" ce/ces modes en modifiant les 3 paramètres d'entrée (Diamètre géométrique médian, Ecart type et Amplitude). Ces caractéristiques sont alors enregistrées dans un nouveau fichier.

2.2.4.2. Traitement des données HTDMA

Le HTDMA installé au sommet du puy-de-Dôme fait partie du programme EUSAAR. Afin de faciliter la comparaison des résultats fournis par l'ensemble des appareils constituant ce réseau, le HTDMA fournit des fichiers types. Chaque jour, trois types de fichiers sont créés, qui sont compatibles avec Excel. Un premier fichier (.hdt) enregistre pour chaque scan les paramètres importants comme le nom de l'expérience, le diamètre

initial, les différentes humidités et températures. Les deux autres fichiers (.dmf et .cmf) enregistrent respectivement pour chaque scan les diamètres mesurés et le nombre de particules mesurées.

Ces fichiers sont ensuite chargés dans le logiciel IGOR Pro (développé par WaveMetrics) grâce à la procédure réalisée par M.Gysel (Gysel et al., 2009). Cette procédure permet de prendre en compte les scans réalisés en atmosphère sèche à plusieurs diamètres ("dry scans") pour calibrer l'instrument. Cette étape permet de prendre en compte l'écart type « naturel » de l'instrument lorsqu'aucun traitement en humidité n'est appliqué, et donc la fonction de transfert du TDMA. Si l'écart type de la distribution en taille de l'aérosol humidifié est plus important que l'écart type de l'aérosol sec, alors on suppose que plusieurs modes se superposent dans cette distribution en taille. Les données sont ensuite traitées pour obtenir le facteur de grossissement des particules soumises à une humidité relative de 90%.

Par la suite, étant donné la complexité du code source de ce programme et l'impossibilité d'obtenir des résultats du même format que celui obtenu lors du traitement des données du VHTDMA, nous avons mis en place une nouvelle procédure afin de reformater les données HTDMA afin de pouvoir les traiter avec le programme Labview développé au sein du LaMP. Ceci nous a permis d'obtenir une certaine homogénéité au niveau du format des données et donc de pouvoir plus facilement les comparer.

2.3. Calibrages des systèmes HTDMA et VHTDMA

2.3.1. Intercomparaisons EUSAAR

Les systèmes HTDMA construits dans les différents laboratoires à travers le monde ont été développés et construits de manière individuelle. Très peu d'études d'intercomparaison ont été mises en place. Dans le cadre du projet européen EUSAAR (European Supersites for Atmospheric Aerosol Research), deux campagnes d'intercomparaison ont été menées au Laboratoire de Chimie Atmosphérique au Paul Scherrer Institut (PSI) à Villigen (Suisse). Ces campagnes ont réuni six systèmes

HTDMA différents afin d'harmoniser le développement et le degré de qualité des mesures en hygroscopicité réalisées par chaque équipe de recherche. Cela s'inscrit naturellement comme l'un des objectifs principaux d'EUSAAR qui est l'étude du climat, de la qualité de l'air et des propriétés des particules d'aérosol atmosphérique à travers un réseau de 20 super stations basées à travers l'Europe.

Ces campagnes d'intercomparaison, qui ont eu lieu respectivement en janvier 2007 et mars 2008 avaient plusieurs objectifs. Tout d'abord, à l'aide de mesures réalisées sur différents aérosols purs dont le comportement est bien connu (par exemple du chlorure de sodium NaCl ou du sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ qui sont nébulisés en phase aqueuse puis mesurés à travers les différents systèmes), ces campagnes ont permis de calibrer les instruments et de valider leur performances respectives. Le second objectif était de trouver les causes des éventuelles différences observées entre les différents systèmes. Enfin, ces campagnes ont permis de comparer les instruments en mesurant des aérosols plus complexes aux propriétés hygroscopiques inconnues (des Aérosols Organiques Secondaires, type α -pinène, sont générés dans une "smog chamber" puis analysés dans les différents systèmes). Nous allons maintenant présenter les principaux résultats de ces campagnes d'intercomparaison. L'ensemble des résultats est clairement détaillé dans la publication de J. Duplissy (Duplissy et al., 2009) qui se trouve en annexe (voir Annexe 1) de cette thèse.

2.3.2. Résultats des intercomparaisons

2.3.2.1. Sélection de la taille des particules

Afin de mesurer la précision de la taille des particules mesurées, tous les systèmes ont réalisé ce que l'on nomme un "Shift Test". Ce test consiste à mesurer la différence de taille des particules mesurées entre le 1^{er} et le 2nd DMA. Pour ne pas prendre en compte la croissance hygroscopique, les systèmes d'humidification sont court-circuités et grâce aux systèmes de tube dessiccateur en silicagel, ces mesures sont réalisées dans une atmosphère sèche ($\text{RH} < 20\%$). La variabilité temporelle de ces "Shift Test" nous donne une idée de la stabilité en taille des systèmes HTDMA. Tous les instruments, dont celui

présenté par le LaMP sont stables. La variabilité moyenne des mesures est inférieure à 1%.

2.3.2.2. Contrôle de l'humidité dans les DMAs

La stabilité de l'humidité à l'intérieur des DMAs constitue le point critique des instruments car elle est intrinsèquement liée au système d'humidification, de mesure et de contrôle de chaque système. Le système élaboré au LaMP utilise un régulateur PID (Proportionnel Intégral Dérivé), un organe de contrôle permettant d'effectuer une régulation en boucle fermée du système d'humidification. Grâce à ce type de contrôleur, le système d'humidification utilise l'écart entre l'humidité mesurée dans le DMA2 et l'humidité souhaitée pour pondérer l'intensité de son contrôle. Ce système permet d'obtenir une très bonne stabilité de l'humidité ($\pm 0.4\%$ RH).

Cependant, cette stabilité ne peut être maintenue si la température ambiante varie brusquement. Lors d'un test pendant laquelle les portes de l'atelier dans lequel la campagne a eu lieu ont été ouvertes, la température ambiante a rapidement chuté ($\Delta T = -10^\circ\text{C}$ en quelques minutes). Plusieurs systèmes dont le notre n'ont pas réussi à maintenir une humidité constante. Cela vient du fait qu'une grande partie des boucles de sheath et excess air n'était pas isolée thermiquement. Une variation importante et rapide de la température entraîne un assèchement ou une condensation de l'air à l'intérieur de ces boucles, ce qui perturbe le système d'humidification. Il convient donc de prendre en compte ce problème d'instabilité lors des différentes campagnes de mesures. Nous recommandons de maintenir la pièce dans laquelle se trouvent les différents appareils de type HTDMA ou VHTDMA dans une atmosphère climatisée (température située entre 18 et 22°) et stable. Cela suppose de mettre en place des systèmes de climatisation efficaces et robustes.

2.3.2.3. Humidogrammes réalisés avec du sulfate d'ammonium (NH_4)₂SO₄

Afin de calibrer les instruments que nous avons utilisés, que ce soit lors de campagne de mesure ou bien en mesure continue, et de vérifier leur bon fonctionnement, nous avons

réalisé à plusieurs reprises des mesures avec des sels inorganiques purs. Pour calibrer ces instruments, nous sélectionnons un diamètre initial D_0 , puis l'on mesure la nouvelle taille de la particule après son passage dans le système d'humidification. En répétant cette opération pour différentes humidités, on obtient un graphique appelé humidogramme. Pour des sels inorganiques comme le NaCl (chlorure de sodium) ou le $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (sulfate d'ammonium), l'augmentation du diamètre en fonction de l'humidité relative (humidogramme) est décrite par les courbes de Hanël (Hanël, 1976).

Le sulfate d'ammonium est souvent choisi pour calibrer les systèmes HTDMA car il fait partie des composants majeurs des particules d'aérosol atmosphériques. De plus, ses propriétés hygroscopiques sont bien documentées. La réalisation d'un humidogramme, qui consiste à mesurer l'hygroscopicité d'un aérosol en augmentant et/ou diminuant progressivement l'humidité relative, nous permet également de calibrer les instruments. Un humidogramme présente les courbes d'hydratation et/ou de déshydratation propres à un aérosol donné. La position des points de déliquescence et d'efflorescence permet de calibrer en humidité les différents systèmes.

L'humidogramme réalisé avec le VHTDMA construit au LaMP (voir Annexe 1) présente une bonne concordance avec l'humidogramme théorique obtenu à partir de Aerosol Diameter Dependent Equilibrium Model (ADDEM; Topping et al., 2005). Les points intermédiaires, situés au niveau du point de déliquescence ($\text{RH}=80\%$), semblent un peu plus dispersés. Cela semble être du au fait que la différence d'humidité entre l'aérosol et le "sheath air" soit un peu trop grande ($>3\%$). Du fait de cette différence, l'aérosol se retrouve, quand nous nous rapprochons du point de déliquescence, dans un état transitoire entre la phase solide et la phase liquide (Biskos et al., 2006).

La Figure 10 présente les humidogrammes obtenus lors de ces campagnes d'intercomparaisons. Notre instrument présente au final, comme la plupart des systèmes présentés lors de la campagne d'intercomparaison, des résultats satisfaisants. La différence entre les "growth factors" théoriques et mesurés est de l'ordre de 2.1% et le point de déliquescence est également mesuré avec une incertitude de l'ordre de 1.2% (voir Annexe 1). Cela indique un assez bon calibrage du VHTDMA développé au LaMP.

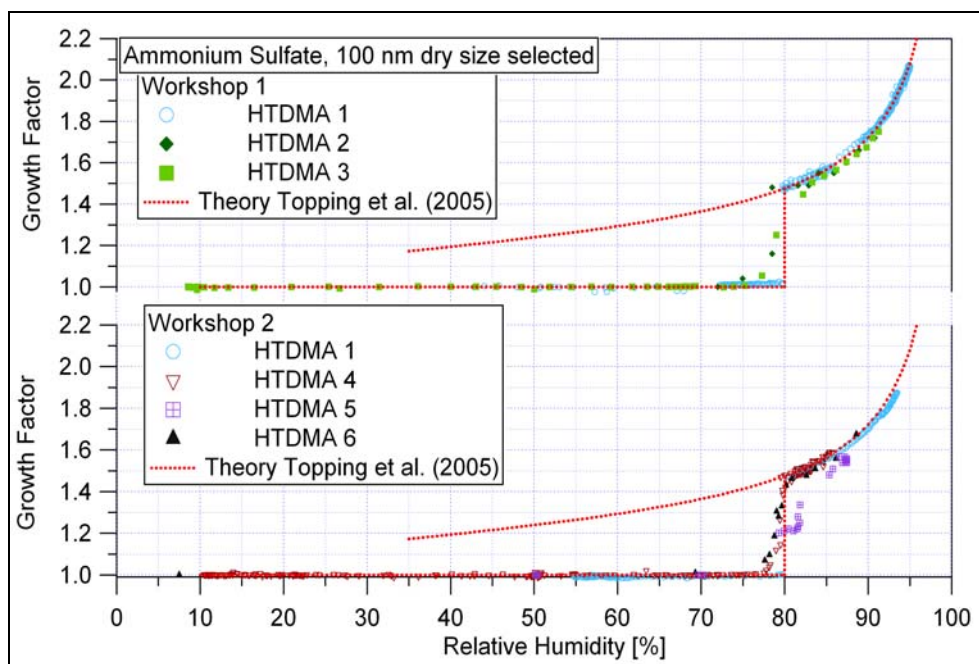


Figure 10 : Humidigrammes réalisés avec du sulfate d'ammonium lors de la campagne d'intercalibrage au PSI (Duplissy et al., 2009). Le HTDMA construit au LaMP est le n°6 (marqueurs noirs).

2.3.2.4. Mesures d'AOS : intercomparaisons

Les propriétés hygroscopiques des Aérosols Organiques Secondaires (AOS) sont étudiées avec de plus en plus d'intérêt mais la comparaison de ces différentes études est difficile du fait de la multiplicité des conditions initiales (concentration des précurseurs), des conditions de mesures (mesure à différentes humidités). A l'occasion de cette campagne d'intercomparaison, il semblait donc important de réaliser des mesures d'AOS coordonnées. L'AOS mesuré est produit par photo-oxydation de l' α -pinène dans un sac de téflon.

La Figure 11 présente les résultats obtenus lors des mesures effectuées sur un aérosol organique secondaire. Les résultats propres au HTDMA du LaMP sont représentés par les marqueurs noirs.

Le HTDMA du LaMP a mesuré l'AOS à 3 tailles différentes ($D_0 = 30, 50$ et 75nm) mais les résultats présentent des variations particulières. En effet, on peut observer pour chaque diamètre une hausse rapide du GF puis un plateau. D'après J. Duplissy, cet artefact est dû à une résolution trop faible du GF, ce qui entraîne une incertitude dans le mode mesuré au final.

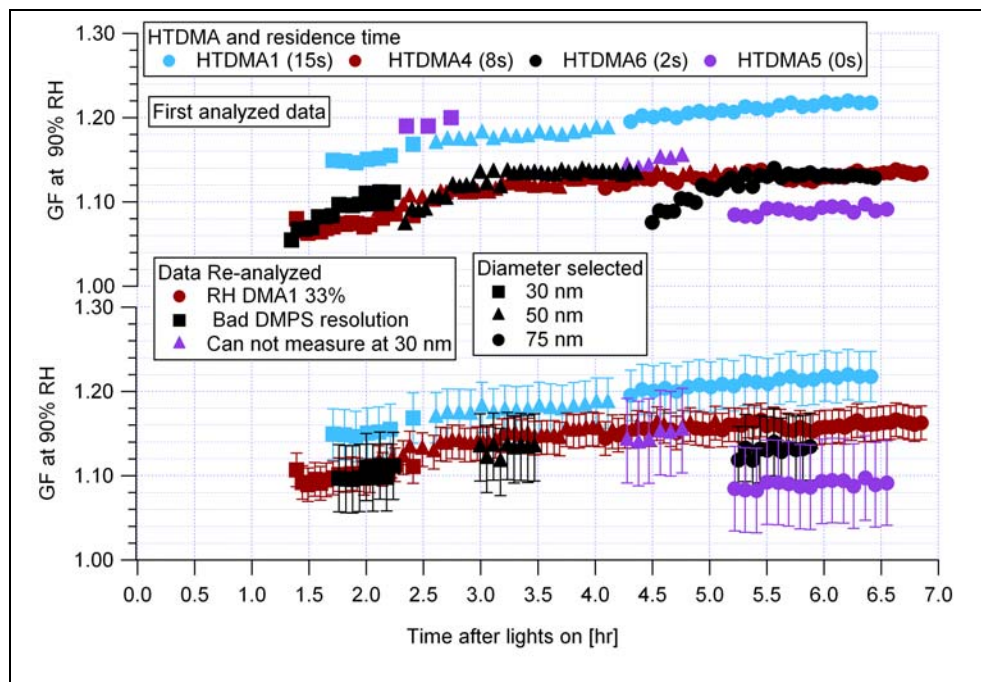


Figure 11 : Mesures d'hygroscopicité réalisées sur un AOS lors de la campagne d'intercalibration au PSI (Duplissy et al., 2009). Le HTDMA construit au LaMP est le n°6 (marqueurs noirs).

Quoiqu'il en soit, en retirant ces points particuliers, les données obtenues grâce à notre système présentent une bonne cohérence avec les résultats obtenus par les autres systèmes.

2.3.3. Calibrages réalisés au Laboratoire ou sur les sites de mesure.

2.3.3.1. Calibrage avec du NaCl

Le VHTDMA a été calibré à plusieurs reprises depuis son développement. Ces mesures de calibrage sont primordiales pour s'assurer que l'appareil fonctionne correctement. Elles se sont déroulées principalement avant que l'appareil ne parte en campagne de mesure mais aussi après que ce dernier ait subi des modifications matérielles (nettoyages des DMAs ou modification de la boucle d'humidification par exemple) et/ou logicielles (calibrage des alimentations haute tension). Lors de campagnes de mesures, si le calibrage a eu lieu avant, on se contente de réaliser quelques points à 90% d'humidité pour vérifier que le déplacement de l'appareil ainsi que les nouvelles conditions (T° , pression) n'ont pas affecté le fonctionnement du VHTDMA. Si ces

résultats *in situ* sont corrects et valides, cela nous permet de ne pas réaliser à nouveau l'humidogramme en entier car cela demeure une opération qui nécessite beaucoup de temps. En effet, les variations d'humidité que l'on impose à l'appareil nous imposent d'attendre une certaine stabilisation avant d'obtenir des mesures fiables. A raison de plusieurs dizaines de minutes par palier, la réalisation d'un humidogramme demande plusieurs heures.

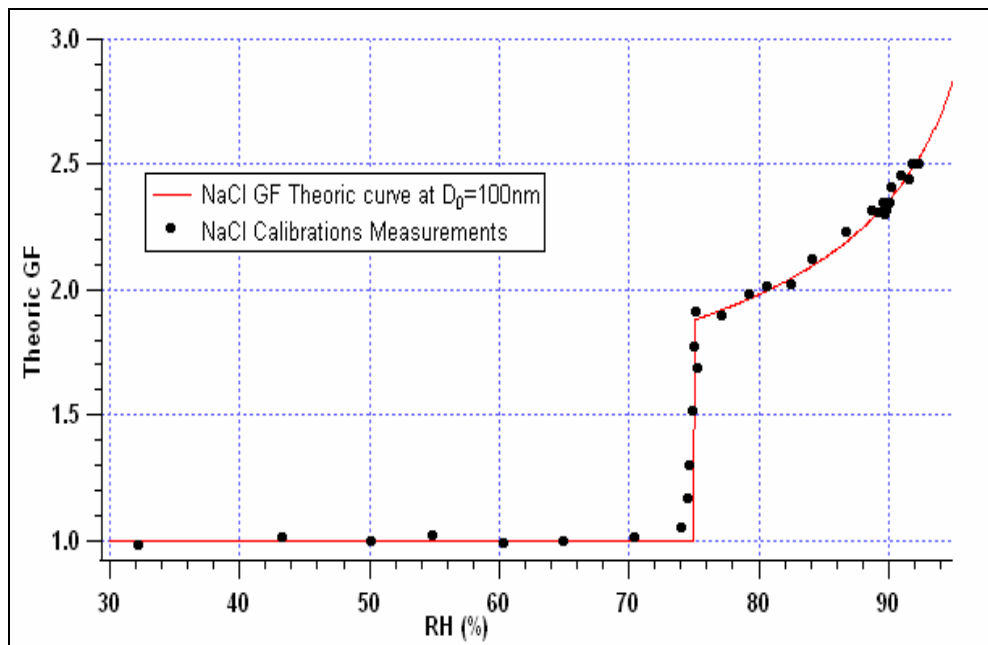


Figure 12 : Humidogramme réalisé à l'aide du VHTDMA avec du chlorure de sodium.

La Figure 12 représente un humidogramme réalisé avec du Chlorure de Sodium (NaCl) pur à 99.99% à $D_0=100\text{nm}$. L'humidité à l'intérieur de la boucle humide (DMA2) a été augmentée par paliers successifs. A l'approche du point de déliquescence ($\text{RH}=75\%$ pour NaCl), nous avons diminué les paliers pour obtenir une meilleure précision. Il y a plus de points représentés autour de $\text{RH}=90\%$ car c'est le mode de fonctionnement standard du VHTDMA.

Les résultats présentés sur cette figure nous montrent que l'appareil mesure de manière correcte les variations de taille des aérosols soumis à des variations d'humidité relative.

2.3.3.2. Calibrage du HTDMA avec du $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

De la même manière que le VHTDMA, le HTDMA a subi à plusieurs reprises des mesures de calibrages. Afin de suivre les recommandations EUSAAR, les calibrages sont réalisés avec du Sulfate d'Ammonium (AS ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Cependant, le principe est rigoureusement identique. Le sulfate d'ammonium est un sel inorganique dont le comportement hygroscopique a été à de nombreuses reprises mesuré et est largement documenté. Les différences notables avec les courbes théoriques du sulfate d'ammonium et celle du chlorure de sodium sont d'une part la position du point de déliquescence, plus élevée pour le sulfate d'ammonium ($\text{DRH} \approx 80\%$ au lieu de 75% pour le NaCl), et d'autre part une hygroscopicité plus faible ($\text{GF}_{90\%}$ théorique ≈ 1.7 contre 2.35 pour le NaCl).

Cependant, comme nous l'avons déjà précisé dans le paragraphe 3.2.4 (Avantages et inconvénients des 2 systèmes : HTDMA / VHTDMA), le fonctionnement même du HTDMA ne nous permet pas, ou très difficilement de réaliser un humidogramme de la même manière que le VHTDMA du fait du temps nécessaire à la stabilisation de l'humidité lors des changements d'humidité.

La Figure 13 présente un humidogramme réalisé avec du sulfate d'ammonium pur à 99.99% (pureté fournie par le fournisseur, SIGMA ALDRICH) à $D_0=100\text{nm}$ sur le site du puy de Dôme sur 2 journées successives (croix bleues) ainsi que des mesures effectuées plus régulièrement soit à l'humidité de fonctionnement standard ($\approx 90\%$), soit lors de mesure à humidité faibles (points noirs).

On observe assez clairement que l'humidogramme réalisé ne s'ajuste pas correctement avec la théorie (courbe rouge). Le point de déliquescence semble se situer aux alentours de $\text{RH} \approx 77\%$ au lieu de 80% pour la théorie. Les points situés en dessous du point de déliquescence présentent encore une certaine hygroscopicité ($1.1 < \text{GF} < 1.8$) au lieu d'un GF proche de 1. Entre 80% et 90% d'humidité relative, les points suivent la courbe théorique avec un écart de -0.05 point par rapport au GF théorique. A partir de 90% d'humidité, on observe une grande variabilité du GF mesuré par rapport à la théorie. Cela vient, comme expliqué précédemment, du système d'humidification. Pour atteindre 90% dans la seconde boucle DMA, le système d'humidification envoie une grande quantité d'eau via le flux d'aérosol. Celui-ci arrive donc dans le 2nd DMA avec une humidité supérieure à 90% (de l'ordre de 95% environ).

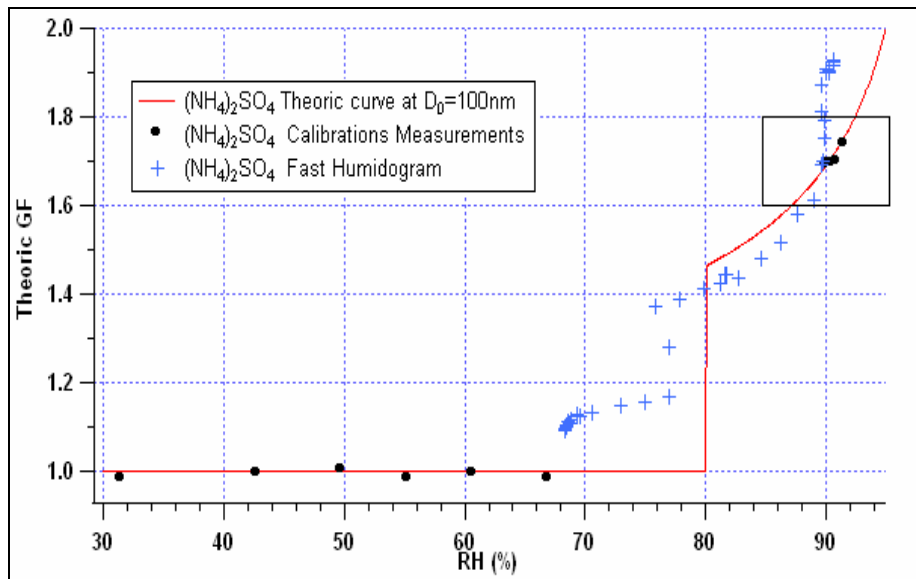


Figure 13 : Humidogramme réalisé à l'aide du HTDMA avec du sulfate d'ammonium.

Pour obtenir des mesures correctes, nous nous abstenons de faire varier l'humidité dans le système. En condition normale de fonctionnement, la seconde boucle du HTDMA se trouve à 90% d'humidité et demeure relativement stable. Une fois la stabilité acquise, nous connectons simplement l'inlet du HTDMA à un nébuliseur qui génère une population d'aérosol composée de sulfate d'ammonium. Ce sont les points noirs que l'on peut observer sur la courbe rouge aux alentours de 90% d'humidité.

Pour calibrer le HTDMA, nous avons également dû réaliser des mesures à faible humidité pour vérifier que le 1^{er} DMA (sélection) et le 2nd DMA (mesure) étaient correctement calibrés. Grâce à ces mesures à faible humidité ("dry scans"), nous avons aussi pu obtenir des résultats. Ce sont les points noirs situés sur la courbe rouge entre 30 et 70% d'humidité.

A partir du cadre noir centré sur 90% d'humidité, nous avons réalisé un zoom afin de mieux apprécier les résultats de ces mesures de calibrage. Sur la Figure 14, on observe clairement que les mesures réalisées en conditions d'humidité stables sont relativement précises. Cela indique que le HTDMA, en condition de stabilité, fournit d'excellents résultats de mesure d'hygroscopicité, avec une erreur relative moyenne de 0.3% lors des calibrations au sulfate d'ammonium.

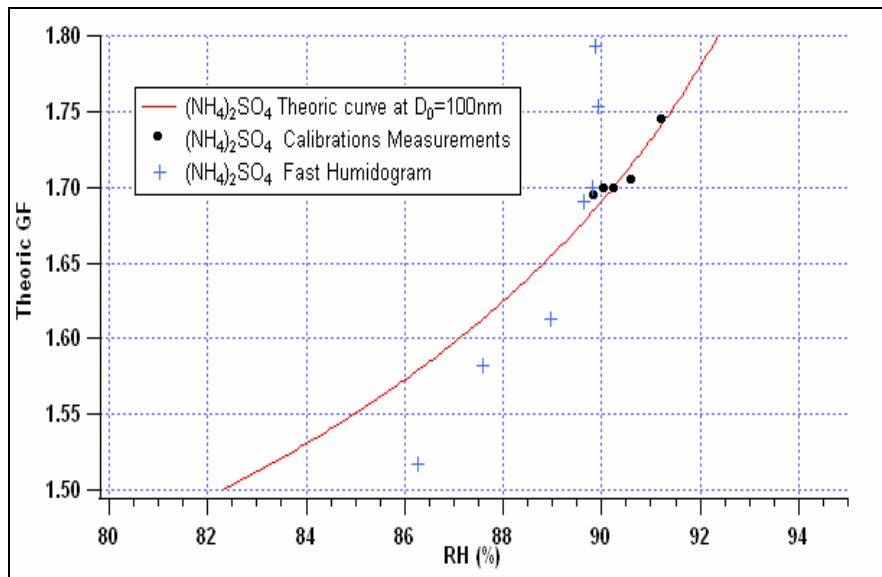


Figure 14 : Humidogramme réalisé à l'aide du VHTDMA avec du chlorure de sodium (zoom réalisé sur la zone proche de 90% d'humidité).

2.3.3.3. Estimation du biais de la mesure des aérosols

Afin de prendre en compte le biais qu'il pourrait exister entre la mesure de la taille de l'aérosol dans le premier DMA (sélection) et la mesure de l'aérosol dans le second DMA après le/les conditionnements (humidification et/ou volatilisation), il est important de réaliser régulièrement des mesures dites "shift test". Pour ce faire, nous mesurons l'écart entre les résultats obtenus sans conditionnement (T° ambiante et humidité relative $<20\%$) avec la valeur demandée ("setpoint"). Par exemple nous demandons au premier DMA de sélectionner des particules de 100nm et nous vérifions sur le second DMA que le mode mesuré est bien centré autour de 100nm.

La présence d'un biais important ($\Delta\text{taille} > \text{dizaine de nanomètre}$) est rare et vient généralement d'un mauvais équilibre des différents flux d'air à l'intérieur du système et se corrige assez facilement. Il peut également être dû à un mauvais calibrage des alimentations à hautes tensions ou encore d'une mauvaise estimation du temps de transfert entre la sélection d'une taille de particule par le DMA et sa détection par le CPC.

La présence d'un biais plus faible (Δtaille de l'ordre de 2nm pour $D_0=100\text{nm}$) est plus commune et ne nécessite pas d'intervention sur l'appareil. On modifie simplement le calcul de la croissance hygroscopique en remplaçant D_0 par le diamètre mesuré lors de ces "shift tests" dans la formule de la croissance hygroscopique:

$$HGF(90\%) = \frac{D_p^{(\approx 90\%)}}{D_0^{(\leq 10\%)}}$$

2.4. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons décrit le mode de fonctionnement des appareils qui nous ont permis de générer des aérosols synthétiques (sels, suies) ainsi que des appareils de mesure de l'hygroscopicité, développés et construits au sein du LaMP et calibrés lors de plusieurs campagnes.

Le VH-TDMA a participé à plusieurs campagnes de mesures en laboratoire (LaMP, janvier 2007 au PSI (Paul Scherrer Institut) pour le calibrage initié par EUSAAR, avril 2007 au LCP (Laboratoire Chimie Provence), juin 2007 au LISA (Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques), novembre 2007 au IMK-AA (Institut für Meteorologie und Klimaforschung- Atmosphärische Aerosolforschung) lors de la campagne AIDA et lors de la campagne PIREP en août 2008 au LaMP) ou en atmosphère réelle comme en avril 2008 à San Pietro Capofiume lors de la campagne EUCAARI, en juillet 2008 lors la campagne FORMES à Marseille, en janvier 2009 lors de la campagne FORMES Grenoble. Le H-TDMA a participé à la campagne de calibrage au PSI en février 2008 et se trouve désormais dans la station de mesure du LaMP située au sommet du puy-de-Dôme.

Ces deux instruments ont montré de bons résultats lors des différentes campagnes de calibrage. Les principales difficultés demeurent le contrôle de la stabilité de la température à l'intérieur du système, encore trop souvent difficile à obtenir à cause des variations de température ambiante. Le contrôle de l'humidité demeure également un problème dont la majeure partie des causes est liée aux problèmes de température. Le fonctionnement des DMA reste quant à lui très satisfaisant au regard des résultats obtenus lors de calibrages réalisés en laboratoire.

3. Propriétés hygroscopiques de mélanges simples d'aérosols synthétiques

Une étape importante dans les travaux de recherche qui portent sur la mesure et l'analyse de certaines propriétés de l'aérosol atmosphérique, comme l'hygroscopicité, consiste à réaliser certaines mesures en atmosphère contrôlée. Par atmosphère contrôlée, on entend toute atmosphère dont la composition chimique est relativement simple et connue. Les particules produites à l'intérieur de cette atmosphère peuvent être pures (un seul composant chimique) ou plus complexes (mélange de 2 ou 3 composés par exemple) et leur composition chimique est connue, et/ou maîtrisée. Le gaz dans lequel baignent ces particules est généralement pur (oxygène O_2 par exemple) et de préférence inerte (comme l'azote N_2) pour limiter les réactions chimiques non désirées.

Le fait de travailler dans ces conditions si particulières présente des avantages et des inconvénients. Nous avons vu dans le chapitre 2 la difficulté liée au fait d'avoir un mélange complexe d'aérosols dans l'atmosphère réelle. En effet la composition chimique, l'état de mélange fait qu'il est difficile d'interpréter les résultats d'hygroscopicité sans réaliser des mesures distinctes sur des composés purs. En travaillant en atmosphère contrôlée, nous pouvons étudier des composés ou des mélanges simples, dans des conditions de températures ou d'humidité choisies, tout en limitant les réactions chimiques parasites. Les mesures en atmosphère contrôlée nous permettent également de pouvoir réaliser des calibrages des instruments à l'aide d'aérosol synthétique connu (chlorure de sodium par exemple). Cependant, il est important de garder à l'esprit que ces mesures en atmosphère contrôlée ne permettent uniquement d'établir ou de vérifier certaines hypothèses et qu'elles ne représentent pas systématiquement ce qu'il se passe en réalité dans l'atmosphère. C'est pourquoi elles demeurent un outil important de l'étude des propriétés de l'aérosol mais en aucun cas elles ne nous permettent de nous affranchir des mesures en conditions réelles.

Dans ce chapitre nous allons donc présenter les résultats que nous avons obtenus lors de mesures d'hygroscopicités réalisées sur des aérosols synthétiques. Ces mesures nous ont permis à la fois d'étudier le comportement hygroscopique de certains composés, mais

aussi de mettre en évidence le phénomène de "vieillissement" de l'aérosol. On entend par "vieillissement" les modifications de propriétés hygroscopiques liées à l'apport de matériel sur un noyau préexistant par condensation lorsque l'aérosol se trouve en phase gaz, ou par réactions photochimiques en phase liquide. Ces aérosols résultent de mélanges relativement simples. Il s'agit de noyaux de suie ou de sels sur lesquels nous avons condensé des vapeurs de compositions chimiques différentes en ce qui concerne la phase gaz et de noyaux de sel mélangés avec les résidus de photo-oxydation d'un AOS en phase liquide.

Dans un premier temps nous nous intéresserons aux mesures réalisées en phase gaz. Nous présenterons le type de mélange, le mode de génération de ces aérosols et les principaux résultats. Nous présenterons ensuite les mesures obtenues en phase liquide, sous la forme d'un article qui a été publié (Michaud et al., 2009).

3.1. Propriétés hygroscopiques de différents types de mélanges d'aérosols organique/inorganique en phase gaz

Parmi ces aérosols synthétiques, que nous pouvons assez facilement générer au sein du laboratoire, nous allons d'abord nous intéresser aux aérosols de composition simple et dont les propriétés hygroscopiques sont relativement bien connues d'un point de vue théorique. Les suies et les sels inorganiques font partie de ces aérosols. Il convient cependant de détailler le cas des suies. En effet, on considérera comme aérosol simple les suies uniquement composées de carbone élémentaire. Nous verrons dans ce chapitre qu'une fraction de carbone organique, même faible peut influencer grandement le comportement hygroscopique et/ou volatile des suies.

3.1.1. Production des différents mélanges

Nous allons présenter dans ce paragraphe comment nous avons réussi à produire ces différents mélanges, dont les comportements en volatilité et en hygroscopicité seront présentés par la suite.

Dans le cadre du projet INTROP (INterdisciplinary TROPospheric research), nous avons réalisé des mesures de volatilité et d'hygroscopicité sur des noyaux de suie (type GFG et CAST) recouverts par condensation de différents type d'acides (acide sulfurique par exemple) en phase gazeuse afin de mesurer les changements en hygroscopicité. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, le CAST et le PALAS GFG1000 sont deux systèmes capables de générer des particules de suies, soit en brûlant un mélange gazeux, soit en arrachant par arc électrique des particules de graphite. Le système GFG permet d'obtenir des aérosols composés exclusivement de carbone élémentaire alors que le CAST peut produire des aérosols contenant une fraction carbone organique (contenant de l'oxygène). Lors des expériences, les suies générées passaient dans un tube en verre dans lequel était injecté un composé (le plus souvent de l'acide sulfurique) sous forme gazeuse. Ce composé recouvrait alors les particules de suie par recondensation.

Dans le cadre du projet CASISURF (CAractérisation in SItu de la SURFace des aérosols fins et ultrafins) nous avons étudié les changements d'hygroscopicité sur des aérosols composés de noyaux de sel (NaCl) recouverts de paraffine hydrophobe par condensation en phase gaz. La Figure 15 présente le banc de génération que nous avons mis en place au laboratoire.

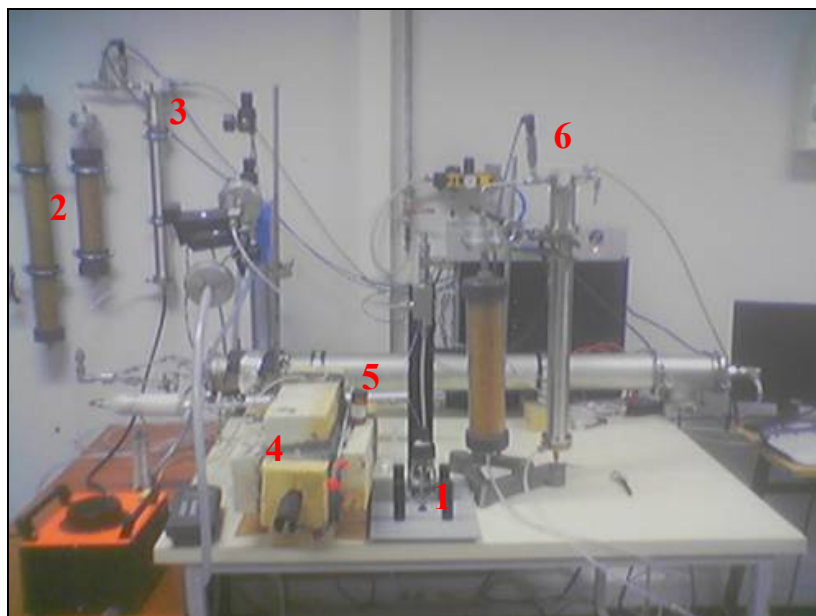


Figure 15 : Banc de génération d'aérosol mis en place au sein du LaMP.

La Figure 16 présente quant à elle le schéma descriptif du montage que nous avons réalisé. Dans un premier temps, un nébuliseur (1) produit un aérosol polydispersé à partir d'une solution de chlorure de sodium. Cet aérosol est ensuite asséché à travers deux tubes silicagel (2) puis passe dans le premier DMA (DMA de sélection 3). Ce système d'Analyse Différentiel de Mobilité, développé au laboratoire, permet de sélectionner en taille l'aérosol généré entre 15nm et 200 nm. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de sélectionner deux tailles de particules (à 50nm et 100 nm), respectivement. Un système de neutralisation, composé d'une source radioactive au ^{63}Ni est nécessaire à l'entrée du 1er DMA. Après le passage dans le DMA, l'aérosol est ainsi sous la forme monodispersée. Il passe ensuite dans le four (4) dans lequel est placée une coupelle en céramique contenant une paraffine. Cette paraffine se présente sous la forme de paillettes blanche à température ambiante. Elle devient liquide et s'évapore quand elle est chauffée dans le four. Nous avons travaillé avec une température de thermo-désorption de 230°C. Le paramètre important lors de ces expériences est le temps de résidence de l'aérosol dans la zone où la paraffine s'évapore et se recondense. Les vapeurs de paraffine vont avoir tendance à se recondenser à la surface des particules de NaCl quand la température va diminuer à nouveau, dans une chambre de mélange (5).

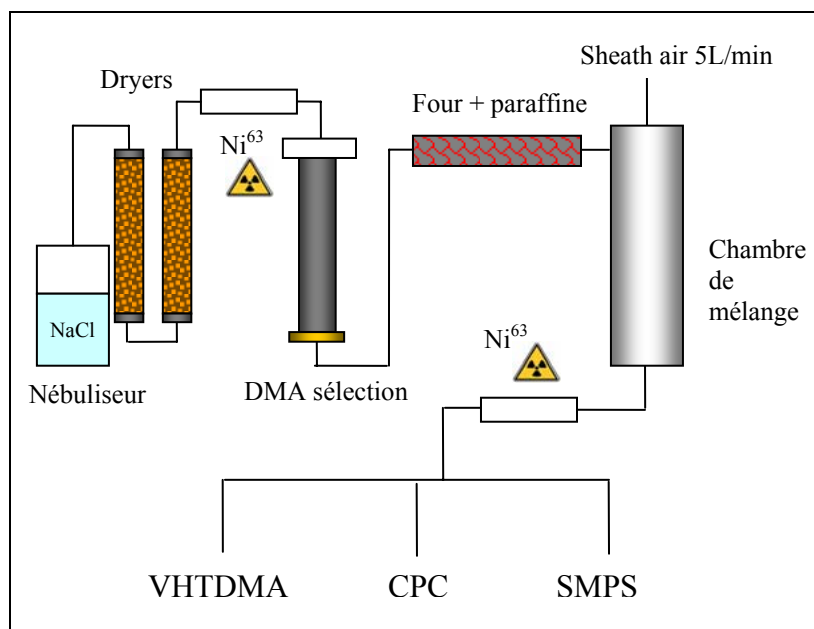


Figure 16 : Schéma descriptif du banc de génération et d'analyse

Cette chambre de mélange permet, dans un flux laminaire, l'interaction entre la phase aérosol générée, la phase gazeuse produite par le thermo-désorbeur, et un air sec et propre permettant de stabiliser le mélange aérosol / gaz condensables. Cette chambre, d'une longueur de 2m environ et d'un diamètre interne de 12 cm est construite en aluminium. La géométrie de la chambre permet de maintenir l'aérosol généré au centre de la cavité. Le débit de l'air sec (habituellement ≈ 5 l/min) permet de diluer et transporter les particules jusqu'aux différents instruments de mesures (CPC, HTDMA et SMPS (6)).

3.1.2. Etude du comportement hygroscopique de sels recouverts de paraffine

Nous allons maintenant présenter des résultats mettant en jeu des aérosols composés d'un noyau hydrophile (sel inorganique) recouvert d'un composé hydrophobe (paraffine).

3.1.2.1. Comportement thermique des sels purs et de la paraffine

Les sels inorganiques présentent peu d'intérêt en volatilité car ils sont généralement réfractaires à la volatilisation. C'est le cas notamment du chlorure de sodium (NaCl). Il existe cependant quelques composés qui sont volatilisables à certaines températures. C'est le cas par exemple du sulfate d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ qui se volatilise entre 150 et 300°C (Berg et al., 1998). Ces sels sont plutôt caractérisés par leur hygroscopicité importante.

D'après les informations fournies par le distributeur, la paraffine utilisée lors de ces expériences possédait un point de volatilisation situé aux alentours de 195°C. Nous avons pu le vérifier grâce à notre système de génération en plaçant de la paraffine dans une coupelle en céramique dans le four et en faisant varier la température du four.

3.1.2.2. Comportement hygroscopique des sels purs et de la paraffine

Au cours de cette thèse, nous avons effectué des mesures sur du sel (NaCl) et du sulfate d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$. La connaissance du comportement hygroscopique théorique des sels inorganiques a été validée dans la littérature à plusieurs reprises (Hameri et al., 2001) et plutôt que de vérifier la théorie avec nos mesures, nous utilisons

plutôt ces mesures pour valider le bon fonctionnement de notre instrumentation, et en particulier la précision des sondes d'humidité qui peuvent être défectueuses. Les mesures en hygroscopicité effectuées sur ces composés ont donc déjà été présentées dans le chapitre 2.3.3 Calibrations. Nous rappellerons seulement dans le Tableau 4 les valeurs caractéristiques des facteurs de grossissement de ces sels à 90% d'humidité relative.

	NaCl	(NH ₄) ₂ SO ₄
GF à RH=90% et D ₀ = 100nm	≈2.35	≈1.70

Tableau 4 : Valeurs des facteurs de grossissement pour le NaCl et le (NH₄)₂SO₄ à 90% d'humidité et D₀=100nm.

La paraffine utilisée lors des expériences était volontairement hydrophobe, afin de pouvoir masquer le caractère hygroscopique du NaCl. Nous avons pu le vérifier en volatilissant de la paraffine pure. Les mesures d'hygroscopicité à D₀=100nm ont confirmé l'hydrophobicité de ce composé (GF=1).

3.1.2.3. Comportement thermique et hygroscopique du NaCl recouvert de paraffine

Les deux composés étudiés séparément présentent donc des caractères hygroscopiques bien différents. Cela est très important pour pouvoir mesurer l'impact du recouvrement de la paraffine sur un noyau de NaCl très hydrophile. Nous avons mesuré le changement de taille induit par la recondensation des vapeurs de paraffine sur les noyaux de NaCl. Les noyaux de NaCl sélectionnés en taille par le premier DMA à 100nm puis 50nm ont été mesurés après la recondensation de paraffine par le SMPS à 125nm et 75nm, respectivement. On remarque ainsi que selon la taille du noyau, l'épaisseur du coating puisse varier (entre 20 et 30nm selon la taille initiale des particules de NaCl). Cela semble logique puisque nous avons déjà dit que les grosses particules ont tendance à grossir plus vite que les petites particules car elles offrent une plus grande surface de condensation et des tensions de surfaces plus faibles. La variation en diamètre pour ces particules de 100nm et 50nm est donc d'environ 25% et 50%, respectivement. Le recouvrement devrait

donc être plus efficace pour les particules de 50nm. Or, la croissance hygroscopique des particules en mélange interne dépend à la fois des fractions respectives des différents composés et des propriétés hygroscopiques respectives de ces composés. Nous avons vu que les propriétés hygroscopiques des différents composés (NaCl et paraffine) étaient différentes, il reste à savoir si le recouvrement des particules d'aérosol est assez efficace pour « masquer » les propriétés hygroscopiques du noyau de sel.

Afin de pouvoir suivre l'évolution des mêmes populations d'aérosol, il convient de prendre en compte l'épaisseur de ce recouvrement. C'est pourquoi une fois le recouvrement réalisé, nous avons changé le diamètre initial sélectionné dans le premier DMA du VHTDMA. En effet, les particules sélectionnées à 100nm et 50nm dans le banc de génération ont vu leur taille grandir suite à la recondensation des vapeurs de paraffine (entre 20 et 30nm). Le VHTDMA a donc mesuré les propriétés thermiques et hygroscopiques des particules de 130nm (100 + 30) et 70nm (50+20), respectivement.

Le Tableau 5 présente les résultats des mesures en volatilité pour des particules de NaCl recouvertes de paraffine. En mode VTDMA (Four du VTDMA à 230°C), on évapore la couche superficielle constituée de paraffine. On observe que la taille des particules après la volatilisation (52nm et 98nm) est celle des noyaux d'origine, ce qui nous montre qu'il ne reste plus que les noyaux réfractaires de NaCl. Cela prouve que le recouvrement de paraffine a été évaporé efficacement, et qu'il n'y a pas de recondensation de la paraffine après la sortie du four. Ces résultats confirment ceux fournis par le SMPS, à savoir la présence d'un recouvrement d'une épaisseur variable selon le diamètre initial des particules de NaCl ($\approx 18\text{nm}$ pour les particules de 70nm et $\approx 32\text{nm}$ pour les particules de 130 nm).

	$D_0=70\text{nm}$	GF à $D_0=70\text{nm}$	$D_0=130\text{nm}$	GF à $D_0=130\text{nm}$
Volatilisation à $\approx 230^\circ\text{C}$	$\approx 52\text{nm}$	≈ 0.74	$\approx 98\text{nm}$	≈ 0.75

Tableau 5 : Résultats des mesures en volatilité sur des noyaux de NaCl recouverts de paraffine.

Ces résultats nous indiquent que nous sommes capables, à l'aide des instruments mis à notre disposition, de créer un recouvrement de paraffine hydrophobe sur un noyau de

NaCl hydrophile et de retirer cette paraffine par évaporation. Cela nous permet de valider le système de thermo-désorption utilisé dans le VHTDMA et de confirmer les résultats de Villani et al. (2008). Nous allons pouvoir maintenant observer le comportement hygroscopique de ces aérosols.

Le Tableau 6 présente les résultats des mesures en hygroscopicité pour des noyaux de NaCl recouverts de paraffine à $D_0=70\text{nm}$ et 130nm , respectivement. Nous pouvons observer que la condensation de vapeur de paraffine à la surface des noyaux de NaCl a un impact sur le caractère hygroscopique des particules. En effet, les modes mesurés sont de l'ordre d'environ 125 et 244nm. Les facteurs de grossissement de ces particules (≈ 1.79 pour les particules de diamètre initial 70nm et ≈ 1.85 pour les particules de diamètre initial 130nm) sont inférieurs aux valeurs théoriques observées pour des molécules de NaCl pur (2.3 et 2.35 pour des diamètres initiaux de 70nm et 130nm, respectivement, et à 90% d'humidité relative).

	$D_0=70\text{nm}$	GF à $D_0=70\text{nm}$	$D_0=130\text{nm}$	GF à $D_0=130\text{nm}$
Humidification à $\approx 90\%$ RH	$\approx 125 \pm 2\text{nm}$	$\approx 1.79 \pm 0.03$	$\approx 244 \pm 3\text{nm}$	$\approx 1.85 \pm 0.02$

Tableau 6 : Résultats des mesures en hygroscopicité sur des noyaux de NaCl recouverts de paraffine.

Dans le cas de notre système, le recouvrement par condensation devait permettre de recouvrir de manière efficace la particule originale de NaCl car avec une telle épaisseur (entre 20 et 30nm), nous nous attendions à un recouvrement total. Cependant, bien que le recouvrement semble plus efficace sur les particules de 50nm (taux volumique de paraffine plus important), ce dernier ne semble pas suffisant pour recouvrir de manière homogène toute la surface du noyau de NaCl. Si cela était le cas, le facteur de grossissement serait plus petit et tendrait vers 1, soit l'hygroscopicité de la paraffine pure. Les valeurs élevées (1.79 et 1.85) mesurées nous indiquent que la paraffine a un impact sur l'hygroscopicité du NaCl car on ne retrouve pas les valeurs classiques du NaCl pur (GF=2.3 et 2.35, respectivement) mais le recouvrement n'est pas complet car le caractère très hygroscopique du noyau de NaCl est encore visible. Cela peut venir du fait que les noyaux de NaCl générés lors de la nébulisation ne possèdent pas une forme sphérique sur

laquelle la paraffine peut se répartir de manière homogène mais plutôt une forme cubique. Il est probable que la paraffine se condense sur les faces des cristaux de NaCl, laissant les arêtes et les coins plus libres, permettant ainsi au caractère hygroscopique du noyau de NaCl d'apparaître.

Ces résultats sont confirmés par l'utilisation de la loi ZSR (Zdanovskii–Stokes–Robinson) que nous avons décrite dans le paragraphe 1.4 et qui, rappelons le, permet de calculer le facteur de grossissement théorique d'une particule composée de matériaux différents en fonction de leurs fractions volumiques et de leurs facteurs de grossissement respectifs. En appliquant la formule $GF_{global} = \sqrt[3]{(\varepsilon_a GF_a^3 + \varepsilon_b GF_b^3)}$ à l'aide des résultats obtenus, nous obtenons des facteurs de grossissement théoriques de 1.80 pour des particules de NaCl de 52nm de diamètre recouvertes d'un coating de paraffine de 17nm à une humidité d'environ 90% et de 1.83 pour des particules de NaCl de 98nm de diamètre recouvertes d'un coating de 32nm d'épaisseur, toujours à 90% d'humidité, d'humidité, ce qui est très proche des valeurs mesurées de 1.79 et 1.88 pour 70 nm et 130 nm, respectivement.

3.1.2.4. Comportement hygroscopique du noyau réfractaire de NaCl après la volatilisation de la paraffine

Les mesures en VHTDMA permettent en théorie, en volatilisant la paraffine, de pouvoir retrouver les caractéristiques hygroscopiques du noyau de NaCl. Le Tableau 7 présente les résultats de mesures en hygroscopicité réalisées après volatilisation de la paraffine.

	D ₀ =52nm	GF à D ₀ =52nm	D ₀ =98nm	GF à D ₀ =98nm
Humidification à ≈90% RH	≈128±2nm	≈2.46±0.04	≈233±3nm	≈2.38±0.03

Tableau 7 : Résultats des mesures en hygroscopicité sur des noyaux réfractaires de NaCl après volatilisation de la paraffine.

Pour les particules de diamètre initial 70nm, nous savons, grâce aux mesures de volatilité, que le noyau de NaCl mesure environ 52nm. Le mode hygroscopique se trouve aux alentours de 128nm. Le facteur de grossissement est donc de 2.46 (128/52), ce qui

correspond presque à la valeur théorique pour une particule de NaCl de 52nm à une humidité relative de 91.40% (≈ 2.4). Cette valeur d'humidité est en effet celle à laquelle les mesures d'hygroscopicité ont été réalisées. De la même manière, les résultats en volatilité pour les particules des 130nm donnent une taille du noyau de NaCl d'environ 98nm. Le mode hygroscopique se trouve aux alentours de 233nm. Le facteur de grossissement est donc de 2.38 (233/98), ce qui correspond à la valeur théorique pour une particule de NaCl de 98nm à une humidité relative de 90.50% (≈ 2.39). Nous avons donc réussi en volatilissant la paraffine à retrouver le comportement hygroscopique des noyaux de NaCl.

3.1.2.5. Conclusions sur les mesures réalisées sur du NaCl recouvert de paraffine

Nous avons généré un aérosol monodispersé, composé de Chlorure de Sodium, recouvert d'une épaisseur d'environ 25 nm de paraffine, mesuré par décalage du mode d'aérosol sur les spectres SMPS. Les mesures en hygroscopicité effectuées individuellement sur les composés purs ont confirmé des caractères hygroscopiques différents (NaCl très hydrophile ($GF \approx 2.38$) et paraffine hydrophobe ($GF \approx 1.00$)).

Les données en volatilité confirment la présence d'un recouvrement puisqu'on évapore entre 20 et 30nm de paraffine et l'on retrouve le diamètre initial des particules de sel. Les mesures en VHTDMA confirment que le four est efficace pour évaporer la paraffine et qu'il n'y a pas de recondensation après le four puisqu'on retrouve l'hygroscopicité du NaCl ($GF \approx 2.46$ à $D_0=52\text{nm}$ et $GF \approx 2.38$ à $D_0=98\text{nm}$) après évaporation. On a donc par la mesure en volatilité la mesure de l'épaisseur réelle du recouvrement, qui confirme les mesures du SMPS.

Les mesures en hygroscopicité sur les particules de NaCl recouvertes de paraffine ont montré que la paraffine modifie le caractère hygroscopique du NaCl ($GF \approx 1.79$ à $D_0=70\text{nm}$ et $GF \approx 1.85$ à $D_0=130$) mais ne correspond pas au facteur de grossissement de la paraffine seule. Les particules de mélange NaCl+paraffine se comportent donc comme si le noyau de sel et la paraffine étaient juxtaposés et non comme si une « couche » de paraffine masquait le noyau de sel. En fait, la relation ZSR, qui consiste à additionner les propriétés hygroscopiques des différentes composantes, qu'elles soient hydrophobes ou

hygroscopiques, explique le GF mesuré sur le mélange. Nous nous attendions à un recouvrement plus efficace aux vues de l'épaisseur du coating.

En modifiant le temps de résidence des particules dans le flux de gaz condensable, nous pouvons donc créer un recouvrement plus ou moins important des particules générées. Le but des éventuelles prochaines expériences pourrait consister à faire varier cette surface de recouvrement afin d'en évaluer l'efficacité d'un point de vue hygroscopique.

La principale conclusion de ces résultats peut être décrite par le fait qu'un recouvrement de 20 à 30nm (à priori relativement épais) n'est pas suffisant pour masquer les propriétés du noyau de sel vis-à-vis de la vapeur d'eau. Toutefois, parce que le recouvrement est effectué par condensation de vapeurs organiques hydrophobes, il se peut qu'il soit moins homogène (plus fractal) qu'un recouvrement de composés hygroscopiques dans une atmosphère humide. Nous allons à présent étudier le comportement hygroscopique d'une particule composée d'un noyau hydrophobe (la suie) recouvert d'un composé hygroscopique (l'acide sulfurique)

3.1.3. Etude du comportement hygroscopique de suies recouvertes d'acide

Nous allons maintenant présenter les résultats des mesures que nous avons réalisées sur des noyaux de suie (hydrophobes) recouverts d'acide sulfurique (plus hydrophile).

3.1.3.1. Comportement thermique de la suie uniquement

Les suies présentent généralement un caractère volatil très peu marqué. Etant générées à des températures relativement hautes (combustion dans le CAST, arc électrique dans le GFG), ces suies ne réagissent que très peu à une volatilisation de quelques centaines de degrés (100° à 200°C généralement). On classe ce type de particules parmi les aérosols réfractaires. Cette propriété est utilisée pour vérifier le bon fonctionnement du VHTDMA.

Le système CAST permettant de générer des suies contenant une fraction de carbone organique, comparé au système GFG, nous avons utilisé les propriétés de ces deux

appareils pour mettre en évidence l'impact de la fraction organique sur le comportement de la suie. Le Tableau 8 montre les résultats des mesures en volatilité réalisées sur de la suie type GFG.

	$D_0=147\text{nm}$	GF à $D_0=147\text{nm}$
Volatilisation à 200°C	$\approx 147 \pm 1\text{nm}$	$\approx 1.00 \pm 0.01$

Tableau 8 : Résultats des mesures en volatilité sur des particules de suie de type GFG volatilisées à $\approx 200^\circ\text{C}$.

On observe très clairement que le diamètre moyen des particules n'a pas changé. Le facteur de grossissement de ces particules est de 1.00 ($147/147\text{nm}$), ce qui montre que ces particules, composées exclusivement d'atomes de carbone sont réfractaires.

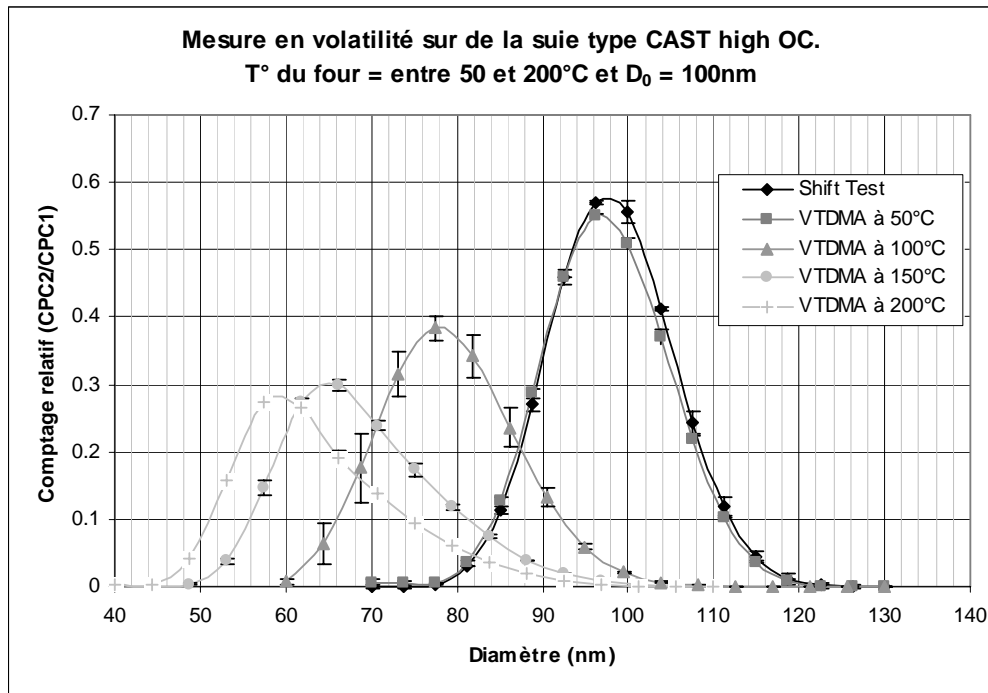


Figure 17 : Mesures en volatilité réalisées sur de la suie type CAST high OC. Mise en évidence de l'impact de la température de volatilisation.

La Figure 17 présente les résultats de mesure en volatilité pour des suies générées à l'aide du CAST, contenant une fraction variable de carbone organique. Le mode de fonctionnement était réglé sur "high OC", ce qui signifie que le mélange gazeux ainsi que

les paramètres étaient réglés de telle sorte (taux d'oxygène important) qu'une partie importante de la suie était composée de carbone organique (Organic Carbon).

La courbe noire représente le "shift test". Le diamètre initial est donc situé à 98nm (sélection réglée à 100nm). Les autres courbes (nuances de gris) représentent les moyennes des mesures en volatilité à différentes températures (50, 100, 150 et 200°C).

On voit clairement qu'en fonction de la température du four, on volatilise de plus en plus de matériel sur l'aérosol. Les facteurs de grossissement (D_v/D_0) à 50, 100, 150 et 200°C sont respectivement de 0.99 (97/98), 0.80 (78/98), 0.66 (65/98) et 0.60 (59/98). Ces résultats montrent clairement que la présence d'une fraction organique dans une suie carbonée augmente fortement (en fonction du taux de carbone organique et de la température) sa capacité à se volatiliser : à 100°C environ la moitié de la masse de l'aérosol de combustion est volatilisée.

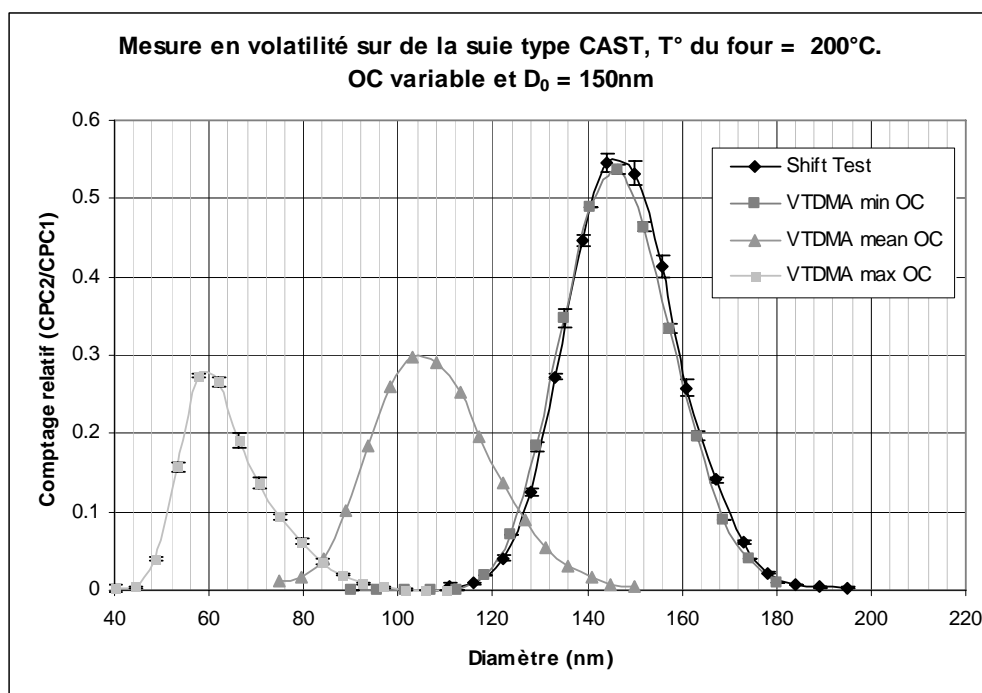


Figure 18 : Mesures en volatilité réalisées sur de la suie type CAST. Mise en évidence de l'impact du taux de carbone organique.

La Figure 18 montre l'impact du taux de OC sur le caractère volatil des particules. En effet, à température de volatilisation égale (200°C dans le cas présent), des aérosols générés en mode "Mean OC" (taux d'oxygène moyen injecté lors de la combustion)

présenteront un caractère volatil plus faible que les aérosols générés en mode "Max OC" (taux d'oxygène faible injecté lors de la combustion, qui est alors plus incomplète). Les aérosols générés en mode "Min OC", peu oxydés, semblent aussi réfractaires que les suies de type GFG.

Ces différents résultats montrent bien la capacité du système de génération de type CAST à générer plusieurs types d'aérosol en fonction du mode de fonctionnement (taux d'oxygène dans le mélange brûlé). Nous aurons ainsi la possibilité d'étudier le comportement de ces différentes suies associées à divers composés chimiques.

Il faudra cependant garder à l'esprit que les mesures de recouvrement ne seront pas possibles avec ces suies. En effet, les mesures en volatilité de mélange composé de suies contenant du Carbone Organique et des composés supposés modifier l'hygroscopicité par recouvrement, seront capable de volatiliser indifféremment les composés utilisés pour le recouvrement ainsi que le carbone organique contenu dans la suie. Nous perdrons ainsi toute information sur la taille originelle des noyaux de suie. C'est pourquoi, nous recommandons de travailler avec des suies composées de Carbone Élémentaire réfractaire.

3.1.3.2. Comportement en hygroscopicité de la suie uniquement

Les particules de suies présentent généralement un très faible caractère hygroscopique (Weingartner et al., 1997). Ce type de particules, de par sa composition chimique dominée par la fraction carbonée (carbone élémentaire ou carbone organique) est relativement hydrophobe. Nous allons présenter de manière succincte les résultats obtenus en hygroscopicité sur des aérosols composés de suie.

Le Tableau 9 présente des résultats de mesures moyennes en hygroscopicité pour des suies de type GFG à $D_0 = 150\text{nm}$ et à 90% d'humidité. On observe que malgré une humidité relative importante, le diamètre moyen a légèrement diminué ($D_{90\%} \approx 144\text{nm}$). Le facteur de grossissement est donc de $147/144=0.98$.

Ce phénomène qui tend à faire diminuer la taille des particules de suie alors que l'humidité est importante est appelé "shrinking" ou phénomène d'effondrement. Ce résultat est cohérent avec les travaux de (Weingartner et al., 1997) qui ont décrits ce phénomène. Cela s'explique par le fait que les particules de suie sont généralement

composées d'un ensemble de molécules agglomérées (polymère) de forme complexe qui, lorsqu'elles sont en présence de vapeur d'eau, subissent un phénomène d'effondrement particulaire (ou shrinking) qui amène à une réorganisation de ces particules vers une forme plus sphérique et donc un diamètre aérodynamique apparent plus petit. Grâce à l'effet Kelvin, l'eau se condense dans les anfractuosités (les petits angles facilitent l'adsorption d'eau) de la particule. Cela génère des forces capillaires sur certaines branches de l'agrégat, qui à terme entraînent l'effondrement de la particule et la réorganisation des molécules. D'autres travaux (Saathoff et al., 2003; Schnaiter et al., 2005) expliquent ce phénomène de la même manière (effondrement par réorganisation structurelle) mais font intervenir l'effet de la matière organique condensée sur les particules de suie. Cela ne semble pas être le cas ici, puisque l'expérience se déroulait uniquement avec de la suie de type GfG.

	$D_0=147\text{nm}$	GF à $D_0=147\text{nm}$
Humidification à 90%RH	$\approx 144 \pm 2\text{nm}$	$\approx 0.98 \pm 0.01\text{nm}$

Tableau 9 : Résultats des mesures en hygroscopicité sur des particules de suie de type GfG humidifiées à $\approx 90\%$ RH.

Le Tableau 10 présente les résultats de mesures moyennes en hygroscopicité pour des suies générées avec le CAST en mode "high OC" à $D_0=100\text{nm}$. Cette suie possède également un caractère hydrophobe. En effet, le diamètre mesuré après humidification semble légèrement inférieur (97nm). Le facteur de grossissement est de ($97/98=0.99$). Il semble donc que les suies de type CAST soient tout aussi hydrophobes que les suies de type GfG, et ce malgré une fraction de carbone organique très importante.

	$D_0=98\text{nm}$	GF à $D_0=98\text{nm}$
Humidification à 90%RH	$\approx 97 \pm 1\text{nm}$	$\approx 0.99 \pm 0.01$

Tableau 10 : Résultats des mesures en hygroscopicité sur des particules de suie de type CAST "highOC" humidifiées à $\approx 90\%$ RH.

Cependant, puisque nous avons montré que les suies de type CAST, qui contiennent une fraction de carbone organique, sont partiellement volatilisables, il serait intéressant de mesurer l'hygroscopicité de la fraction résiduelle, réfractaire de ce type d'aérosol.

3.1.3.3. Mesure en hygroscopicité de la fraction réfractaire d'une suie de type CAST

La Figure 19 présente les résultats de mesures en hygroscopicité et en volatilité réalisées sur des suies de type CAST en mode "High OC", donc avec un taux de carbone organique relativement élevé. La courbe noire présente les résultats du "shift test" réalisé à $D_0=75\text{nm}$. Le diamètre initial mesuré est de 71nm . Les mesures en hygroscopicité à $RH\approx 90\%$ montrent le caractère hydrophobe de ses suies ($HGF=73/71=1.03$). Les mesures en volatilité (T° de volatilisation $\approx 150^\circ\text{C}$) présentent quant à elles une nette diminution du diamètre des particules ($VGF=51/71=0.72$). On remarque cependant que l'hygroscopicité de la fraction réfractaire de cet aérosol est différente de l'hygroscopicité originelle ($VHGF=60/51=1.18$).

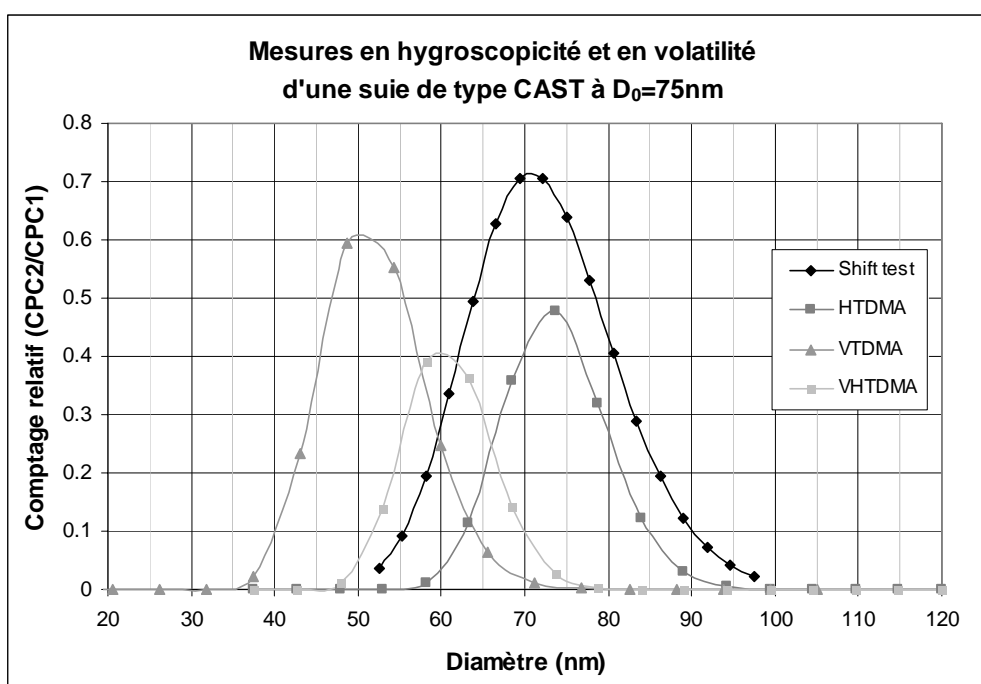


Figure 19 : Mesures hygroscopiques et thermiques d'une suie type CAST à $D_0=75\text{nm}$.

On met ainsi en évidence l'importance des mesures d'hygroscopicité et de volatilité réalisées à l'aide du VHTDMA. Cet instrument nous permet, en volatilissant une partie des composés, d'analyser le comportement hygroscopique de la phase réfractaire.

Les résultats présentés sur la Figure 19 sont issus d'une expérience destinée à mesurer l'impact du taux de carbone organique dans le mélange brûlé sur les mesures en volatilité et en hygroscopicité réalisées sur ces particules. Nous avons donc réalisé ces mesures en faisant varier par étape le mode de fonctionnement du CAST d'un mode pauvre en carbone organique (point de fonctionnement 1 : "low OC") à un mode très riche en carbone organique (point de fonctionnement 9 : "high OC").

Plus le rapport O_2/N_2 est faible, plus la combustion est incomplète et plus l'aérosol généré contient une fraction organique importante. Sur la Figure 20, on observe les changements de comportements volatils et hygroscopiques des suies de type CAST en fonction du mode de fonctionnement.

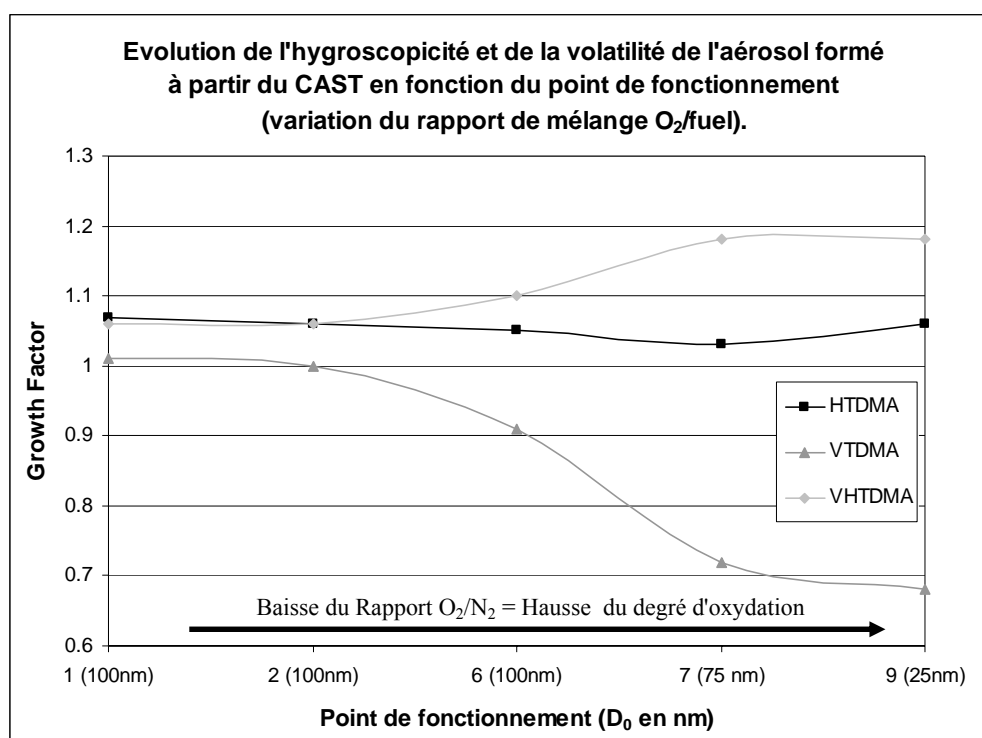


Figure 20 : Evolution de l'hygroscopicité et de la volatilité d'une suie de type CAST en fonction du rapport de mélange $O_2/fuel$.

Nous noterons tout d'abord sur l'axe des abscisses que le diamètre initial des particules mesurées diminue (de 100nm pour le point de fonctionnement 1 à 25nm pour le point 9). Cela vient du fait que nous avons observé une diminution de la taille moyenne des particules générées au fur et à mesure que le degré d'oxydation devenait plus important.

Les résultats en hygroscopicité montrent que cette suie est relativement hydrophobe ($1.03 < \text{HGF} < 1.07$). Les résultats en volatilité montrent clairement que cette suie devient de plus en plus volatile à mesure que le degré d'oxydation augmente ($1.01 < \text{VGF} < 0.68$). Dans le même temps on remarque que l'hygroscopicité de la fraction réfractaire augmente sensiblement ($1.06 < \text{VHGF} < 1.18$).

Nous avons décrit le comportement volatil et hygroscopique de la suie (type GFG et type CAST) pure. Nous allons maintenant observer le comportement de ces particules de suie lors de leur "vieillesse". C'est-à-dire lorsque l'on passe de particule de suies pures fraîchement émises à ces mêmes particules sur lesquelles d'autres composés chimiques, comme des acides, se sont condensés.

3.1.3.4. Comportement hygroscopique de suies recouvertes d'acides

Comme nous l'avons déjà présenté dans les paragraphes précédents, nous avons mesuré l'hygroscopicité des particules de suie pures, produites selon 2 types différents (GFG et CAST). Après ces tests sur des particules de suie pures, nous avons appliqué un recouvrement d'acide sulfurique ou d'acides organiques (acides succinique et oxalique) dessus. Nous allons présenter ces résultats.

Les résultats concernant des aérosols composés de particules de suies de type CAST recouvertes d'acide sulfurique sont présentés sur la Figure 21. Les données en volatilité confirment la présence d'un recouvrement d'une épaisseur d'environ 5nm ($\text{VGF} = 95/99 = 0.96$). Les données en hygroscopicité présentent cependant une allure particulière. On observe en effet sur cette courbe une forte dispersion du mode vers les tailles plus importantes. Le mode est situé vers 105nm mais la base du mode est très évasée vers la droite ($\text{HGF} = 105/99 = 1.06$). Enfin les données d'hygroscopicité du mode réfractaire semblent montrer que l'on retrouve l'hydrophobicité de la suie ($\text{VHGF} = 95/95 = 1.00$).

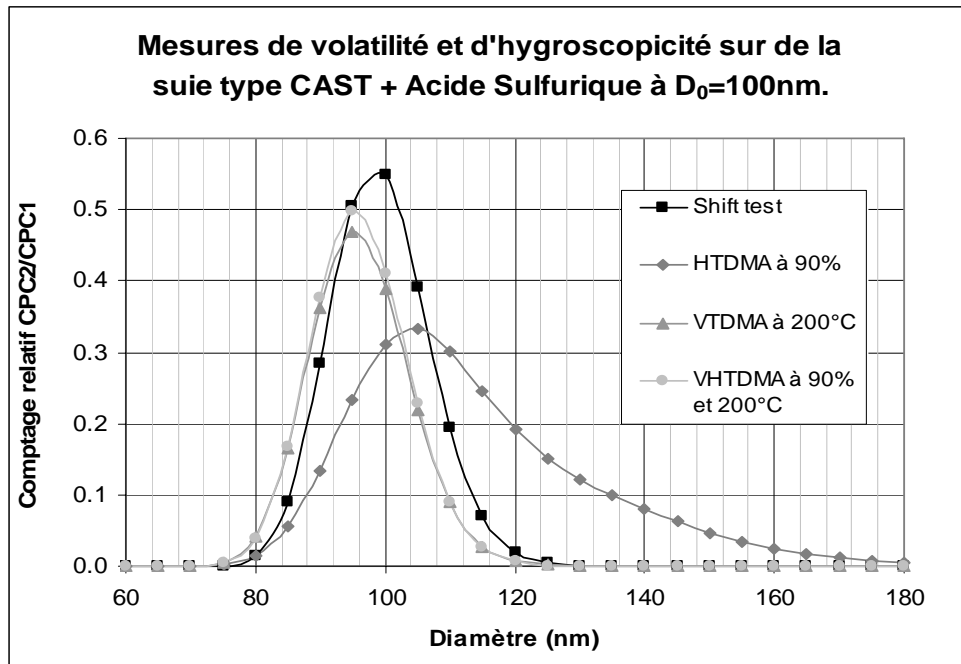


Figure 21 : Mesures sur de la suie type CAST recouverte d'acide sulfurique à $D_0=100\text{nm}$.

L'hypothèse la plus probable, concernant l'allure du mode hygroscopique, serait que la cinétique du système entre en jeu lors de la condensation des vapeurs d'acide sur les noyaux de suie. Il est possible en effet que la vapeur n'ait pas eut le temps de recouvrir correctement la suie. Cela pourrait venir soit d'un temps de résidence trop court dans le tube de mélange, soit d'un ratio suie/acide trop important (faible quantité de vapeur d'acide ou trop de noyaux de suie).

Nous avons essayé d'appliquer la théorie ZSR à ce mélange. En prenant comme hypothèse une hygroscopicité de 1 pour le noyau de suie et une hygroscopicité de 1.72 pour l'acide sulfurique pur (Mc Figgans et al., 2006) et en calculant les fractions volumiques à partir de l'épaisseur de recouvrement mesurée (environ 5nm), nous avons calculé un facteur de grossissement théorique pour ces particules de l'ordre de $GF_{thé}=1.14$. Cette valeur est sensiblement différente de celle que nous avons mesurée, à savoir $GF_{mes}=1.06$. Cette différence est probablement due à l'allure particulière de la courbe obtenue en hygroscopicité. Des résultats plus clairs nous auraient peut être permis d'obtenir une valeur plus proche de la valeur théorique.

Une autre hypothèse concerne l'épaisseur du recouvrement de l'acide sur le noyau de suie. Ce recouvrement (environ 5nm) était peut être trop fin pour masquer complètement le caractère hydrophobe de la suie.

Enfin, il est possible que la suie employée, qui est de type CAST, possède une fraction organique qui ait été volatilisée en même temps que l'acide. Cela aurait modifié le comportement hygroscopique de la partie réfractaire, ainsi que fausser notre mesure de l'épaisseur du recouvrement. Il faudrait pouvoir réaliser le même genre de mesures sur des suies de type GFG, totalement réfractaires.

Malheureusement, nous n'avons pas pu obtenir de résultats complets et/ou d'assez bonne qualité lors de nos mesures réalisées sur des suies de type GFG. Il serait intéressant de réaliser ces expériences afin d'affiner notre mesure du vieillissement d'une population d'aérosol constitué de suies. Grâce aux mesures réalisées sur des suies de type CAST, nous avons seulement pu mesurer une légère hausse de l'hygroscopicité en ajoutant de l'acide sulfurique sur des noyaux de suie. Nous avons ainsi mesuré les variations d'hygroscopicité sur un aérosol composé d'un noyau hydrophobe partiellement recouvert d'acide sulfurique plus hydrophile.

3.1.3.5. Conclusions sur les mesures réalisées sur de la suie recouverte de d'acide sulfurique

Nous avons généré un aérosol monodispersé, composé de suie (de type GFG ou CAST), recouvert d'acide sulfurique (pour les suies de type CAST) d'une épaisseur relativement faible (environ 5 nm). Les mesures en hygroscopicité effectuées sur les suies pures ont confirmé des caractères hydrophobes ($GF \approx 1.00$). Les valeurs d'hygroscopicité de l'acide sulfurique ont été obtenues dans la littérature.

Les données en volatilité confirment la présence d'un recouvrement puisqu'on évapore environ 5nm de d'acide sulfurique. Les mesures en hygroscopicité sur les particules de suies recouvertes d'acide ont montré que l'acide sulfurique modifiait le caractère hydrophobe de la suie. Cependant, ces données ne correspondent pas au facteur de grossissement de l'acide.

3.1.4. Conclusion et Bilan : Rôle de la surface de l'aérosol et du vieillissement par condensation en phase gaz

La condensation de composés volatils à la surface d'un noyau dont les propriétés hygroscopiques sont différentes modifie son hygroscopicité globale. Nous avons fait deux constats importants à l'aide de ces expériences.

Tout d'abord, lorsque l'on a vieillissement par condensation d'un composé hydrophobe (paraffine) sur aérosol hygroscopique (NaCl) en atmosphère sèche, les propriétés hygroscopiques de l'aérosol final (noyau + recouvrement) sont celles de la somme des propriétés hygroscopiques de chaque composante individuelle (loi ZSR), et donc que le coating ne "masque" pas complètement les propriétés hygroscopiques du noyau. Cette observation est valable jusqu'à des épaisseurs de recouvrement importantes (25% du diamètre initial), ce qui implique que la condensation de composés volatils n'est pas homogène sur toute la surface du noyau, ou que la loi ZSR s'applique quelle que soit la géométrie du mélange.

Ensuite, lorsque l'on a vieillissement par condensation d'un composé hydrophile (acide sulfurique) sur un noyau hydrophobe (suie), la croissance hygroscopique résultante s'explique moins bien avec la loi ZSR. Il est possible que ce phénomène fasse peut être intervenir d'autres facteurs, tels que la cinétique de condensation de vapeur d'eau sur une population de particules (et non seulement une particule individuelle) ou le taux de recouvrement homogène d'une population d'aérosols.

La majorité des études dans lesquelles la composition chimique de l'aérosol était connue montrent que l'on peut prédire leur hygroscopicité à partir de cette composition chimique avec une certaine précision (Van Dingenen et al., 2005; Mc Figgans et al., 2005; Swietlicki et al., 2008 et références à l'intérieur). Toutefois, plusieurs travaux (Villani et al., 2008, Semenuik et al., 2007, Donaldson et Vaida, 2006) ont montré l'importance de la surface des aérosols sur leurs propriétés hygroscopiques. Il a ainsi été démontré que la présence de composés semi-volatils à la surface des particules d'aérosol pouvait, dans certains environnements, modifier leurs propriétés hygroscopiques de manière non explicable par une loi ZSR. Après avoir volatilisé une partie de la masse de l'aérosol (l'impact sur son diamètre étant relativement faible), les propriétés

hygroscopiques ont changé de manière significative et cela aussi bien sous la forme d'une hygroscopicité plus importante comme plus faible.

Il semble donc qu'en atmosphère réelle, le vieillissement d'un aérosol par condensation de composés à sa surface engendre dans certains environnements un comportement prévisible tel que celui observé dans nos expériences de condensation de paraffine, et dans d'autres environnements des comportements tel que celui observé dans nos expériences de condensation d'acide sulfurique. Une différence majeure entre les expériences en atmosphère contrôlée que nous présentons et celles réalisées en atmosphère réelle réside toutefois dans l'humidité relative ambiante. Nous savons que l'atmosphère réelle n'est jamais sèche. Elle contient en effet toujours un minimum d'eau. Cette composante humide est importante vis-à-vis de l'aérosol car une humidité importante va favoriser la croissance d'une particule, avec une forme préférentielle sphérique. Cette forme particulière va potentiellement favoriser un meilleur recouvrement de la particule. Cela peut avoir une grande importance si cette couche "coating" possède des caractéristiques hygroscopiques différentes. C'est pourquoi il apparaît important, en perspective de ce travail, de réaliser des mesures en atmosphère contrôlée et humide.

Nous pouvons donc supposer qu'il existe un autre type de vieillissement de l'aérosol qui n'aurait pas lieu en phase gaz mais directement en phase liquide dans les gouttelettes de nuage. Ce vieillissement est lié aux réactions chimiques en phase aqueuse, dont les produits peuvent rester en phase solide lors de l'évaporation des gouttelettes. Dans le paragraphe suivant, nous allons nous intéresser aux modifications hygroscopiques induites par ce type de vieillissement, qui a fait l'objet d'un article publié dans *Atmospheric Chemistry and Physics* en Juillet 2009.

3.2. Propriétés hygroscopiques d'un mélange d'aérosol complexe produit en phase aqueuse

Nous avons vu dans les paragraphes précédents qu'il était possible de modifier le comportement hygroscopique des particules d'aérosol grâce au phénomène de

"vieillissement" par condensation d'un composé gazeux à la surface d'un noyau. Or on sait que l'atmosphère réelle n'est pas sèche, et que l'humidité à l'intérieur des formations nuageuses permet d'atteindre des humidités relatives élevées, voire même une sursaturation. Sachant que la couverture nuageuse moyenne à la surface de la Terre est de l'ordre de 60-70% (International Satellite Cloud Climatology Project <http://isccp.giss.nasa.gov/climanal3.html>), il est nécessaire de prendre en compte ce paramètre.

Nous avons vu dans le chapitre 1 (Etat des connaissances) que de nombreux composés organiques étaient présents dans l'atmosphère. Ces composés peuvent former des aérosols organiques secondaires selon des processus physicochimiques dont certains sont encore mal documentés. Parmi ces processus, les principaux sont : la nucléation, l'adsorption ou absorption à partir de la phase gazeuse (Hyvärinen et al., 2004), les réactions hétérogènes à la surfaces de particules préexistantes (Claeys et al., 2004a), et l'oligomérisation (Kalberer et al., 2004). D'autres travaux (Blando et Turpin, 2000, Aumont et al., 2000, Gelencsér et al., 2003, Claeys et al., 2004a et 2004b, Ervens et al., 2004) semblent mettre en évidence une autre voie de formation de l'AOS. Les produits de photo-oxydation en phase aqueuse peuvent être réémis dans l'atmosphère lors de l'évaporation des gouttelettes. Ces produits peuvent alors se condenser sur la surface des aérosols. En particulier, Blando et Turpin (2000) et Aumont et al. (2000) ont montré que la photo-oxydation en phase aqueuse des espèces organiques hydrosolubles produit quasi-systématiquement des composés peu volatils tels que des acides dicarboxyliques, des acides aromatiques, des esters.

Dans le cadre du projet LEFE-CHAT, dont le but est de comprendre et prédire les émissions de polluants, leurs transformations, leurs dépôts et leur dispersion dans l'atmosphère, nous avons été amenés à mesurer les propriétés hygroscopiques d'un mélange d'aérosol réalisé en phase aqueuse. Les objectifs des expériences qui ont été réalisées étaient tout d'abord de mesurer l'impact de la réactivité de composés organiques hydrosolubles en phase aqueuse sur la formation de nouveaux AOS lors des cycles évapo-condensation d'un nuage. Le composé utilisé est la méthacroléine, un contributeur majeur à la formation d'AOS à travers sa réactivité avec l'isoprène. Cette partie de l'expérience est décrite dans un premier article (Liu et al., 2009). Ensuite, il fallait réussir à nébuliser

la solution et à assécher les particules ainsi générées afin de former des aérosols organiques secondaires. Cela fait l'objet d'un second article (El Haddad et al., 2009), présenté en annexe (voir Annexe 2). Enfin, le dernier objectif était de caractériser les propriétés physico-chimiques de ces aérosols.

C'est par le biais de cette dernière étape que nous avons pu étudier les propriétés hygroscopiques d'un AOS, et notamment de son rôle sur le "vieillissement" en phase aqueuse d'un mélange d'aérosol. En effet, nous avons généré des aérosols par nébulisation d'une solution contenant les produits de photo-oxydation de la méthacroléine ainsi que du NaCl. Ces travaux ont également fait l'objet d'un article, publié dans *Aerosol Chemistry and Physics* (ACP) (Michaud et al., 2009), et que nous présentons dans les paragraphes suivants.

3.2.1. Résumé de l'article Michaud et al., (2009), publié dans *Aerosol Chemistry and Physics*

Les propriétés d'hygroscopicité et de volatilité d'un Aérosol Organique Secondaire produit à partir de la nébulisation de solutions de méthacroléine photo-oxydée en phase aqueuse ont été étudiées à l'aide du VHTDMA (Volatilité-Hygroscopicité TDMA). 80% des aérosols obtenus étaient volatils après 5 heures de réaction et seulement 20% après 22 heures de réaction. Le facteur de croissance hygroscopique (HGF) de l'aérosol formé à partir de la nébulisation des solutions est 1.34-1.43, ce qui est sensiblement plus élevé que le facteur de grossissement d'un Aérosol Organique Secondaire produit à partir de la photo-oxydation en phase gaz des terpènes, habituellement hydrophobes. Ces propriétés hygroscopiques ont été confirmées pour un aérosol identique auquel nous avons ajouté du NaCl avant la nébulisation. Les propriétés hygroscopiques semblent diminuer en fonction du temps de réaction. Dans le même temps, des composés plus réfractaires semblent se former. Cette diminution a été principalement attribuée à la fraction réfractaire à 250°C. Cette fraction regroupe vraisemblablement les composés les plus lourds (du point de vue moléculaire), et son hygroscopicité diminue au cours du temps (HGF de 1.52 à $t=5h$ et HGF de 1.36 à $t=22h$). L'hypothèse avancée concernant la diminution de la volatilité au cours du temps est le phénomène d'oligomérisation. Les expériences faisant intervenir le NaCl nous ont permis de prouver que $19\pm 4 \text{ mg.L}^{-1}$ de SOA ont été produits après 9.5 h de

réaction et $41 \pm 9 \text{ mg.L}^{-1}$ après 22h de réaction en phase aqueuse. Puisque de plus en plus d'AOS est formé en fonction du temps de réaction, nos résultats prouvent que les produits de réaction formés pendant l'oxydation de la méthacroléine par le groupe OH en phase aqueuse pouvaient jouer un rôle important sur les propriétés des particules résiduelles après l'évaporation de la gouttelette. Par conséquent, les propriétés physiques spécifiques de l'Aérosol Organique Secondaire produit pendant les processus en phase nuageuse devraient être prises en considération pour une évaluation globale de ces aérosols et de leurs impacts atmosphériques.

In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions - part 3: hygroscopic and volatility properties of the formed Secondary Organic Aerosol (Aerosol Chemistry and Physics, 9, 5119–5130, 2009)

3.2.2. Abstract

The hygroscopic and volatility properties of SOA produced from the nebulization of solutions after aqueous phase photooxidation of methacrolein was experimentally studied in laboratory, using a Volatility-Hygroscopicity Tandem DMA (VHTDMA). The obtained SOA were 80% 100°C-volatile after 5 hours of reaction and only 20% 100°C-volatile after 22 hours of reaction. The Hygroscopic Growth Factor (HGF) of the SOA produced from the nebulization of solutions after aqueous-phase photooxidation of methacrolein is 1.34-1.43, which is significantly higher than the HGF of SOA formed by gas-phase photooxidation of terpenes, usually found nearly hydrophobic. These hygroscopic properties were confirmed for SOA formed by the nebulization of the same solutions where NaCl was added. The hygroscopic properties of the cloud droplet residuals decrease with the reaction time, in parallel with the formation of more refractory compounds. This decrease was mainly attributed to the 250°C-refractive fraction (presumably representative of the highest molecular weight compounds), evolved from moderately hygroscopic (HGF of 1.52) to less hygroscopic (HGF of 1.36). Oligomerization is suggested as a process responsible for the decrease of both volatility and hygroscopicity with time. The NaCl seeded experiments enabled us to show that 19 ± 4 mg.L⁻¹ of SOA was produced after 9.5 h of reaction and 41 ± 9 mg.L⁻¹ after 22h of in-cloud reaction,. Because more and more SOA is formed as the reaction time increases, our results show that the reaction products formed during the aqueous-phase OH-oxidation of methacrolein may play a major role in the properties of residual particles upon droplet's evaporation. Therefore, the specific physical properties of SOA produced during cloud processes should be taken into account for a global estimation of SOA and their atmospheric impacts.

3.2.3. Introduction

Aerosol particles play an important but still poorly-understood role in the atmosphere. Indeed, atmospheric aerosol particles affect human health and the earth's radiation balance in various ways (IPCC, 2007). First, aerosol particles absorb and scatter solar radiation (direct effect), and second, aerosols are activated to cloud droplets (indirect effect). The direct and indirect effects are both dependant on the size distribution and hygroscopic properties of the aerosol particles. The capacity of water to condense onto aerosol particles influences heterogeneous reactions (Ravishankara, 1997), light extinction and visibility (Dick et al., 2000), whereby aerosol water is most relevant for the direct radiative forcing of the Earth's climate (Pilinis et al., 1995).

The average particle's composition varies with size, time, and location, reflecting the particles' diverse origins and atmospheric processing. The hygroscopic properties of main inorganic salts present in atmospheric particles are well known (Ansari et al., 1999; Colberg et al., 2003; Kreidenweis et al., 2005). Among all the organic compounds identified in the atmospheric aerosol (Decesari et al., 2000; Shimmo et al., 2004; Putaud et al., 2004), the hygroscopic properties of only a few organic mixtures have been studied (Bilde et al., 2004; Chan et al., 2003; Koehler et al., 2006). Even more scarce are the studies of hygroscopic changes with aerosol aging (Kanakidou et al., 2005; Vesna et al., 2008). Hydrophobic particles such as combustion aerosols are expected to gain hygroscopicity when ageing (Swietlicki et al., 2008) while hygroscopic salts were observed to loose hygroscopicity when ageing (Sellegrì et al., 2008). Thus, the resulting ambient aerosols are often moderately hygroscopic with Hygroscopic Growth Factor (HGF) comprised between 1.3 and 1.5 when away from sources (Mc Figgans et al. 2006, Swietlicki et al. 2008).

The Volatility Hygroscopicity Tandem DMA (VHTDMA) technique has been recently used to investigate the effect of ageing on the hygroscopic properties of aerosol by studying the change in HGF due the 90 °C volatile fraction of aerosol (Villani et al. 2008, Villani et al., 2009). The technique has shown that the 90°C-volatile fraction of the marine aerosol present in the accumulation mode slightly decreases its hygroscopicity compared to pure sea salt, indicating that a chemical ageing take place on marine aerosols (Sellegrì et al., 2008). Photooxidation of organic compounds in the gas phase may lead to

secondary organic aerosols (SOA) which experience significant chemical changes while ageing, which can be tracked with the study of their volatility properties. For instance, photooxidation of trimethylbenzenes in a smog chamber show that a substantial fraction of the organic aerosol mass is composed of oligomers, which, after aging for more than 20 hours, result in a lower volatility SOA (Kalberer et al., 2004). The processes responsible for hygroscopic changes through ageing can be due to the condensation of gas phase compounds, heterogeneous reactions at the aerosol surface, or in-cloud reactions. The role of water in the atmospheric oxidation processes during ageing has been shown to be crucial (Vesna et al., 2008). The effects of ageing on aerosol properties through in-cloud reactions, though, have very scarcely been addressed. Up to now, the modification of the inorganic fraction has been investigated mainly in modeling studies (Wurzler et al., 2000) and scarcely experimentally (Levin et al., 1996). In natural clouds, cloud processing has indirectly been shown to increase the hygroscopic properties of aerosol particles (Crumeysrolle et al., 2008). However, the aerosol physical properties change due to aqueous-phase photooxidation has never, to our knowledge, directly been quantified with identified compounds. In El Haddad et al. (this issue), we show that significant amounts of SOA are formed by the nebulization of solutions after aqueous-phase photooxidation of methacrolein. The aim of this study is to investigate the hygroscopic and volatility properties of the SOA formed by the nebulization of solutions after aqueous-phase photooxidation of methacrolein, and evaluate the impact that such a simulated cloud processing may have when a hygroscopically active salt (NaCl) is added to the solutions.

3.2.4. Methods

As described in Liu et al. (this issue) and El Haddad et al. (this issue), SOA produced from the nebulization of solutions after aqueous-phase photooxidation of methacrolein, was studied at different reaction times. Briefly, OH-oxidation of methacrolein was studied in an 450 mL Pyrex thermostated reactor, illuminated by a Xenon arc lamp. OH radicals were obtained from the irradiation of 0.4 M H_2O_2 . For further details, the reader is referred to Liu et al. (this issue) and El Haddad et al. (this issue). The experimental setup used for the aerosol generation experiments is presented in Figure 22.

Liquid samples taken from the photoreactor (during the OH-oxidation of methacrolein) at specific reaction times (0h, 5h, 9.5h, 14h and 22h) were nebulized at a flow rate of $4.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, with a TSI 3079 atomizer. Then, the aerosol flow was dried by mixing with pure dry air at a flow rate of $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ and passing through a silica gel diffusion dryer. After drying, the aerosol was delivered into a 200 L Teflon (PTFE) mixing chamber. At these operating conditions, the average residence time of the aerosol in the whole setup was about 20 min.

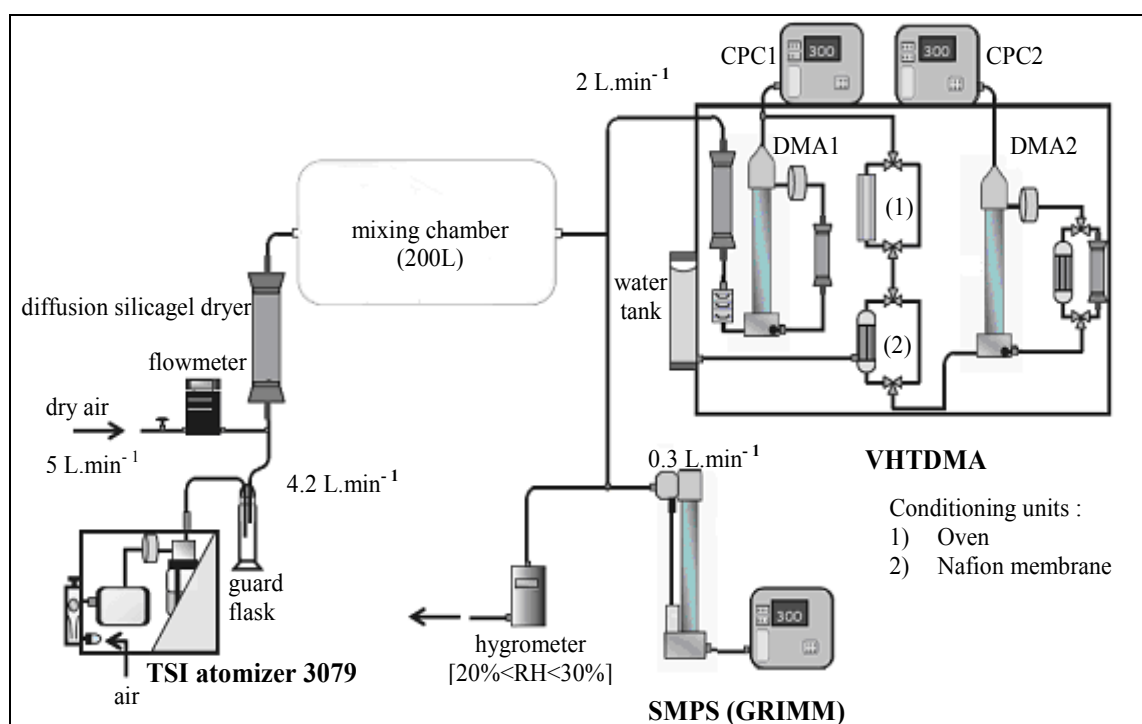


Figure 22 : Scheme of the aerosol generation and characterization experimental setup.

Two sets of aerosol generation and characterization experiments were carried out. In the first set, the liquid samples, taken at different aqueous phase reaction times were nebulized. The resulting SOA is called “Pure SOA” in the following. In the second set, sodium chloride ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) was added to the same samples prior to nebulization. The resulting aerosol is called “SOA+NaCl” in the following. NaCl was added to simulate the inorganic fraction of the aerosol. For comparison purposes, a solution of NaCl ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) diluted in pure water was nebulized following the same procedure. Before each nebulization experiment, the 200 L mixing chamber was flushed for about 2 hours (~ 6

times) with synthetic air, and aerosol blanks were controlled by SMPS measurements prior to each new experiment. For all experiments, the aerosols obtained were characterized in terms of size distribution, hygroscopicity and volatility.

The size distribution of the generated aerosol was monitored using a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) connected to the mixing chamber (Figure 22). The SMPS is composed of a Long-column Differential Mobility Analyzer (L-DMA, GRIMM Inc.; France) and a Condensation Particle Counter (CPC, model 5.403, GRIMM Inc.; France). The DMA aerosol and sheath operating flow rates were 0.3 and 3 L.min⁻¹, respectively.

The aerosol hygroscopic growth measurements were conducted at subsaturation using a Volatility-Hygroscopicity Tandem DMA (VHT-DMA). This instrument mainly consists of two tandem DMA-CPCs (TSI), separated by a conditioning unit composed of an oven and a humidification device in series. The measurements were performed first by passing the aerosol from the chamber through a silica gel dryer (at a flow rate of 2 L.min⁻¹) to remove the aerosol remaining bound water, at low RH (<15%). The aerosol was then classified at a constant voltage in the first DMA to a specified diameter (Dp_{dry}) in the size range of the chamber aerosol. The mono-disperse particles from the classifying DMA were then brought to a specified relative humidity (usually 90%) by the way of the humidification device (H-scan), or to a specific temperature in the oven (V-scans) or to a specific temperature and humidity successively (VH-scans). The humidification system was composed of a semi-permeable membrane condenser (Nafion). It was refrigerated together with the second DMA to achieve higher and more stable RH values. The residence time of the particles in the humid environment was 2s. The new aerosol size distribution (Dp_{wet}) obtained after the water uptake, or after volatilisation, or the combination of the two were measured by the second DMA-CPC operating in scanning mode. The hygroscopic growth factor (HGF) is defined by equation 1.

$$HGF = \frac{Dp_{wet}}{Dp_{dry}} \quad (1)$$

Where Dp_{wet} is the humidified particles diameter, and Dp_{dry} the dry classified particles diameter.

The Volatility “growth” factor (VGF) can be derived from the Volatility scan. It is the relative size change of a particle due to thermal conditioning, at a constant RH of 10%. For a given thermo-desorbing temperature T° , it is calculated as the ratio between the particle diameter (D_p^{10,T°) at T° and the particle diameter at RH=10% and ambient temperature ($D_p^{10,T^\circ amb}$) (equation 2).

$$VGF = \frac{D_p^{10,T^\circ}}{D_p^{10,T^\circ amb}} \quad (2)$$

The residual volumic fraction (RVF) is the ratio between the particles volume after and before volatilization. It is derived from the VGF according to equation 3.

$$RVF = \left(\frac{D_p^{10,T^\circ}}{D_p^{10,T^\circ amb}} \right)^3 = VGF^3 \quad (3)$$

For a thermo-desorbing temperature ranging from ambient temperature to 300°C, the resulting residence time in the oven heating path (30 cm) was 1 s.

The Volatility-Hygroscopic growth factor (VHGF) is the hygroscopic growth of a thermally processed particle (equation 4):

$$VHGF = \frac{D_p^{90,T^\circ}}{D_p^{10,T^\circ}} \quad (4)$$

Where D_p^{90,T° is the particle diameter at RH=90% and $T^\circ > T^\circ_{amb}$. The VHGF is therefore calculated considering the “new” diameter resulting from thermo-desorption.

The humidity in the system was piloted using a CEM (Controlled Evaporation Mixing) unit, creating a saturated air flow, and a system of Nafion tubes. Temperature in the oven was controlled by a software and a thermocouple. Humidity and temperature were measured by RH-T sensors (Model Rotronic, HygroClip 05). The reader is referred to Villani et al. (2008) for a full description of the instrument.

Regarding its hygroscopic growth measurements performances, the HTDMA was intercompared with six other European HTDMA in the frame of the EUSAAR project (<http://www.eusaar.net>), and performed well with less than 2.5% deviation to the theoretical deliquescence RH of ammonium sulphate (Duplissy et al., 2008). The

volatility conditioning unit behavior was modeled to evaluate its performances, and further tested with standard aerosol particles (Villani et al., 2006).

During the SOA experiments presented here, two different aerosol sizes were studied, both belonging to the same mode produced by the nebulization device, as checked on the SMPS size distributions. Dry scans ($RH < 20\%$, $T = \text{ambient}$) were performed regularly to track the relationship between the selected aerosol diameter in DMA1 and the particle diameter detected in DMA2. The uncertainty on HGF determination is mainly linked to the precision and stability of the RH sensors.

The average and standard deviations on the humidifying device RH and oven T° during the experiments are reported in Table 1. The relative humidity is homogeneous among the different experiments (the average values vary between 89.3 and 90.0%) and stable within a given experiment (standard deviation $\leq 0.7\%$). According to Duplissy et al. (2008), a RH variability lower than 2% is required on a given scan to validate the HGF measurements. In our case the uncertainty associated to our RH variability (less than 0.7%) would be, as an example for a 50nm ammonium sulfate particle, of ± 0.025 on the HGF. The oven temperature was also relatively homogeneous (247.0°C to 250.2°C) and stable (standard deviation $\leq 0.6^\circ\text{C}$) (Table 1). In terms of precision, the RH sensors were corrected by using NaCl as a calibration salt.

Diameter (Dp0)		40 nm			
Settings		HTDMA	VTDMA	VHTDMA	
Parameters controlled		RH (%)	T° (°C)	RH (%)	T° (°C)
Time reaction	5h	89.7 \pm 0.4	249.5 \pm 0.3	89.6 \pm 0.4	248.7 \pm 0.6
	9.5h	89.9 \pm 0.2	247.6 \pm 0.4	90.0 \pm 0.5	247.8 \pm 0.5
	14h	89.3 \pm 0.7	247.6 \pm 0.3	89.8 \pm 0.1	247.0 \pm 0.3
	22h	89.5 \pm 0.1	249.8 \pm 0.3	89.6 \pm 0.4	250.2 \pm 0.5

Table 1 : Stability of relative humidity (RH) and temperature (T°) measured in the system. Means and standard deviations were calculated independently for each experiment.

For each experiment, an average of the scans realized under specific conditions (ambient dry, VTDMA, VHTDMA, HTDMA) were calculated. Each average hygroscopic growth distribution was then fitted using a Gaussian fit algorithm.

3.2.5. Results

The chemical analyses of the aqueous phase composition denoted the formation of high molecular weight multifunctional products containing hydroxyl, carbonyl and carboxylic acid moieties, and some of them can be assimilated to oligomers (Liu et al., this issue; El Haddad et al., this issue). The ability of these compounds to produce SOA upon water droplets evaporation was experimentally examined. The results clearly showed a significant production of SOA. A clear evolution of the particle size, number and mass concentration with the reaction time was obtained: an increase of the aerosol mass from $0.03 \mu\text{g.m}^{-3}$ to $27.8 \mu\text{g.m}^{-3}$, within 22 hours of reaction was observed. The evaluated SOA yield ranged from 2 to 12% (El Haddad et al., this issue). It is not realistic that the same particle experiences more than 9.5h under light conditions in a cloud droplet. However, we expect that successive cloud processes would have the same effect than our experiments performed during 22hours of photooxidation.

3.2.5.1. Pure SOA experiments

-Volatility studies

In Table 2, the Residual Volumic Fractions (RVF) were calculated at different temperatures for SOA particles of 40 and 50 nm formed from the nebulization of aqueous solutions after OH-oxidation of methacrolein during different reaction times. As expected, the RVF decreases when the oven temperature increases (e.g. from 34% to 16% for 40nm particles respectively from 100°C to 250 °C at reaction time 5h).

Diameter (Dp ₀)		40 nm			50 nm		
Temperature (°C)		100°C	180°C	250°C	100°C	180°C	250°C
Time reaction	5h	34%	31%	16%	34%	31%	16%
	9.5h	19%	9%	8%	23%	9%	8%
	14h	85%	56%	44%	91%	58%	47%
	22h	76%	49%	41%	81%	52%	43%

Table 2 : Residual Volumic Fraction (RVF) of SOA formed at different reaction times, after heating in VTDMA at 100, 180 and 250°C. The diameter of the incident particles (selected in the first DMA) is 40 or 50 nm. The values of RVF are the average of two measurements.

Figure 23 shows that at $t=5h$ and $9.5h$, the RVF is lower than 35%. At higher reaction times, the RVF increases drastically (e.g. 81% for 50nm particles at 100°C and 43% at 250°C at $t=22h$), indicating that the SOA formed by in-cloud photooxidation are mostly volatile at 100°C at the beginning of the reaction, but become more and more refractory with increasing oxidation time. For reaction times up to 9.5 hours, the consistency of the RVF between the 40nm and 50 nm particles shows that, at a given temperature, the volatilized fraction is not dependant on the particle size, which indicates that the volatilization has reached equilibrium within the VHTDMA oven, i.e. the residence time in the oven is sufficient. However, as the reaction time increases, the discrepancy between the RVF of 40 nm particles and the RVF of 50 nm particle becomes more important, indicating that volatilization kinetics may play a role for these less volatile SOA, and that the aerosol may not have been evaporated to the level of the gas/phase equilibrium corresponding to the temperature of the oven, given the 2s residence time. However, the discrepancy is only of the order of a few percents, and the residual fraction measured in the VTDMA should be rather close to the residual fraction which would have been obtained at longer residence times. Jin An et al. (2007) measured a RVF of $\approx 55\%$ for a 100 nm particle of SOA formed after 10 hours of reaction between α -pinene and O_3 , with a residence time of 1.8s and a temperature of 100°C. Our results show a more volatile SOA for equivalent residence time and reaction time (RVF of around 20%). In their study, no clear relationship was found between the SOA formed after 4 hours of reaction

and the SOA formed after 10 hours of reactions. Here, we evidence a significant change with reaction advancement, which has also been detected by Kalberer et al. (2004) in their study of gas-phase photooxidation of trimethylbenzenes. An increase of the concentration of high molecular weight multifunctional products associated to multiple isomers and oligomers have been detected as a function of reaction time by El Haddad et al. (this issue) in the aqueous phase, and may be responsible for the volatility change of the droplet residual particle.

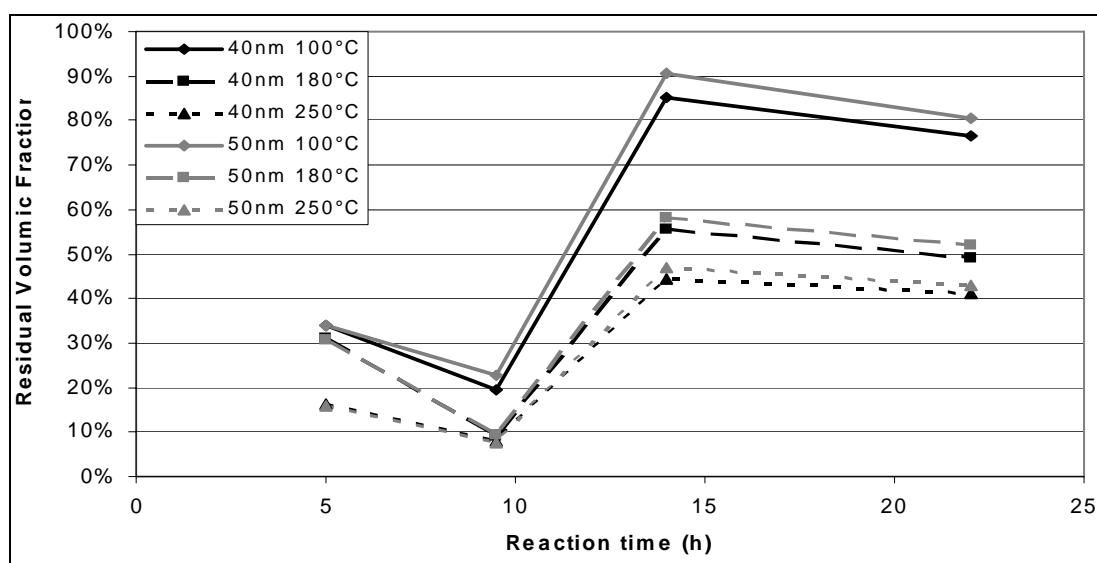


Figure 23 : Residual Volumic Fraction (RVF) of the SOA obtained after different aqueous-phase reaction times, using VTDMA oven temperatures of 100, 180 and 250°C.

An increase in 100°C non-volatile particle fraction has been attributed in the literature to polymer formation (Kalberer et al., 2004; Paulsen et al., 2006). The VTDMA results by Kalberer et al. (2004) revealed a polymerisation rate of 2.6% hr⁻¹ (in volume). Here we found that the increase of the 100°C-refractory fraction is not linear, and that after 9.5 hours of reaction, it represents 5.7-6.3% (in volume) per hour. If all refractory material was attributed to oligomerization, our results would show a saturation of the oligomerization after 14h of reaction and a takeover by non-oligomerizing components.

-Hygroscopicity studies

The HTDMA measurements at 90% RH performed for 40 and 50 nm pure SOA formed upon water evaporation after different reaction times have each shown a monomodal humidified aerosol size distribution. This behaviour suggests that the SOA is an internal mixture. The pure SOA were moderately hygroscopic, with hygroscopic growth factors varying between 1.34 and 1.43 (Table 3). These values are comparable to those reported by Prenni et al. (2003) for oxalic acid ($HGF=1.43$). In the gas-phase, SOA formed from photooxidation usually show lower hygroscopic growth factors. Varutbangkul et al. (2006) measured lower HGF for SOA formed in simulation chambers during the gas-phase photo-oxidation or ozonolysis of cycloalkenes ($1.14 < HGF < 1.22$), monoterpenes ($1.10 < HGF < 1.16$) and sesquiterpenes ($1.03 < HGF < 1.08$). Vesna et al. (2008) also measured lower HGF during the ozonolysis of unsaturated fatty acids ($1.03 < HGF < 1.09$). This difference can be explained in two ways: i) the influence of the chemical structure of the VOC precursor; ii) the formation mechanism of the SOA. (i) Compared to methacrolein, higher-molecular weight hydrocarbon precursors tend to produce larger oxidation and less hygroscopic products (Varutbangkul et al., 2006). ii) The higher hygroscopicity of the SOA obtained here could be associated with its formation mechanisms, as differences exist between aqueous phase and gas phase reaction products. Vesna et al. (2007) showed in laboratory experiments that during the heterogeneous ozonolysis of arachidonic particles, hygroscopic changes induced by humidity are accompanied by about a doubling of the ratio of carboxylic acid protons to aliphatic protons. The authors suggest that, under humid conditions, the reaction of water with the Criegee intermediates might open a pathway for the formation of smaller acids that lead to more significant changes in hygroscopicity. Chen et al. (2008) have suggested from an aqueous-phase ozonolysis study of methyl vinyl ketone and methacrolein that pathways leading to hydrogen peroxide via hydroxy-hydroperoxides might be important. The decomposition of the hydroperoxides may also lead to acids. Therefore, humidity might have a significant effect on the yield of hygroscopic products. It has already been reported that the aqueous phase processes yield higher amounts of carboxylic acids than the gas phase oxidation (Blando and Turpin 2000, Monod et al., 2000). This is also supported, in the samples used in the present study, by the MS/MS analysis of the

aqueous phase products that reveals the presence of multifunctional carboxylic acids (El Haddad et al. this issue). These products are believed to be hydrophilic and hence increase the hygroscopicity of the SOA, compared to gas phase oxidation products. In this study, the HGF seems to experience a slight decrease from 1.43 to 1.36 with reaction time until 14 hours of reaction, and then an increase back to 1.41. The oligomerization is expected to decrease the particle hygroscopicity with time, which is in agreement with the volatility study for the first 14 hours. After 14 hours of reaction, the formation of non-oligomerizing compounds would slightly enhance the HGF again. Varutbangkul et al. (2006) have also found a decreasing hygroscopicity with reaction time for SOA formed by the photooxidation of sesquiterpene, attributed to oligomer formation. Our results seem to agree with their postulate according to which the oligomerization is competing with the formation of more hygroscopic polar oxidized species.

Diameter (Dp ₀)		40 nm			
Settings		H GF	V GF	VH GF	H GF of VVF
Time reaction	5h	1.43 ± 0.02	0.55 ± 0.01	1.52 ± 0.04	1.41
	9.5h	1.40 ± 0.00	0.43 ± 0.00	1.49 ± 0.02	1.39
	14h	1.34 ± 0.04	0.76 ± 0.00	1.32 ± 0.01	1.36
	22h	1.41 ± 0.00	0.75 ± 0.00	1.36 ± 0.00	1.44

Table 3 : GF values for HTDMA, VTDMA and VHTDMA and calculated hygroscopicity of the 250°C volatile volumic fraction (VVF) of “pure SOA” formed after different reaction times for 40 nm particles. RH =90.8% and oven temperature ≈ 250°C.. The uncertainty is calculated as the standard deviation over the different scans performed for a given reaction time.

At the reaction time 14h, the RH in the HTDMA humidification chamber was ramped up from 50% to 90%, in order to better describe the SOA formed in the aqueous phase. The resulting hygroscopic growth curve, presented in Figure 24, does not exhibit a deliquescence behaviour, which is characteristic of organic aerosol particles (Dick et al., 2000; Rudich et al., 2007).

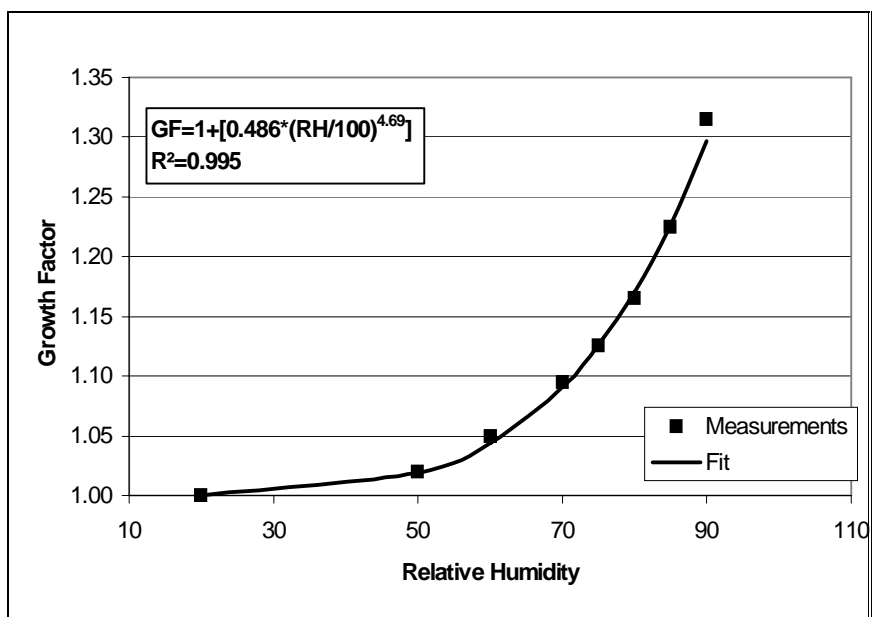


Figure 24 : Humidogram of Pure SOA particles at 50 nm and for a reaction time of $t=14h$.

The experimental data were fitted using the empirical functional form reported previously by Varutbangkul et al. (2006) for SOA formed from several VOC precursors in the gas phase:

$$GF = 1 + \left[\left(1 - \frac{RH}{100} \right)^{-A} \times B \left(\frac{RH}{100} \right)^C \right] \quad (5)$$

Where, RH is the relative humidity, and A , B , and C are positive empirical parameters. The fit parameter A , more representative of the inorganic fraction (Swietlicki et al., 2000) was not significantly different from 0, and the second functional term ($B=0.486$; $C=4.69$), frequently used to model dicarboxylic acids (Wise et al., 2003) was sufficient to satisfactorily represent our data ($R^2=0.995$; Figure 24). This suggests that the hygroscopic behaviour of the obtained SOA is similar to photooxidized biogenic organics reported by Varutbangkul et al. (2006). This parameterization allows for the computation of the SOA at any given RH . Inorganic salts usually exhibit a deliquescence point below which the aerosol stays in the dry state. A SOA coating such as the one which would be formed through in-cloud processes of metacrolein would hence allow water uptake at lower RH s

than the pure inorganic portion alone, modifying among other parameters, its optical properties and interactions with other trace gases.

-Volatility-Hygroscopicity combined studies

The hygroscopicity at RH=90% of the refractory core after volatilization at 250°C (VHGF) were calculated according to equation 4 and are reported in Table 3. It can be observed that the hygroscopic properties of the 250°C-refractory fraction significantly changes with the reaction time contrarily to the HGF of the whole “pure SOA” aerosol, as it becomes less hygroscopic. The VHGF varies from 1.52 (t=5h) to 1.36 (t=22h). It should be emphasised here that for a given particle composition, smaller particles would tend to show smaller HGF than larger particles (Kelvin effect). Hence, the larger HGF observed for the small refractory fraction at 5h (RVF=16%) compared to the ones at 22h (RVF=42%) can not be due to a change of size, and this fraction presumably representative of the highest molecular weight compounds become less hygroscopic with the reaction time. This behaviour indicates that the decrease in hygroscopicity with time is attributed to both the formation of more refractory material, and a decrease of hygroscopicity of this refractory fraction.

From the HGF of the total “pure SOA” aerosol volume and of the refractory fraction, the HGF of the volatile volumic fraction (VVF, calculated as (1-RVF), Table 3) has been calculated using the ZSR (Zdanovskii–Stokes–Robinson) theory (Equation 6), according to which the water uptake of a mixture is the sum (by mass) of the water uptake of each individual component.

$$GF = \sqrt[3]{\alpha.HGF_{\alpha}^3 + \beta.HGF_{\beta}^3} \quad (6)$$

Where HGF_{α} and HGF_{β} are the HGF of the component present in the particle with the respective fraction of alpha and beta. This theory has been used by many authors (Clegg and Seinfeld (2006), Marcolli and al., (2004)) with good results. In our case, α and β are respectively the 250°C-RVF and 250°C-VVF of the aerosol particles.

One can observe that the 250°C-volatile fraction does not vary much with time (from 1.36 to 1.41, Table 3). Before t=9.5h, the 250°C-refractory fraction is significantly more

hygroscopic than the volatile fraction, but because it represents only 8 to 16 % of the total particle volume (Table 2), the effect is not detected on the total particle hygroscopicity. At reaction times higher than 9.5h, the 250°C-refractory volume increases (Table 2), and in parallel, its hygroscopicity decreases. As a consequence, the hygroscopicity of the total volume of SOA particles does not evolve linearly with the reaction time.

The goal of next section is to observe the effect of the production of such a moderately hygroscopic SOA in a droplet which would originally contain an hygroscopic salt (sea salt).

3.2.5.2. SOA + NaCl experiments

-Volatility studies

The volatility scans are all mono-modal, indicating that SOA and the sea salt (NaCl) are internally mixed aerosol. Table 4 shows the refractory fractions of the mixture SOA and NaCl at different temperatures and reaction times. As expected, the mixed particles are much more refractory than the pure SOA particles, due to the presence of sea salt. The refractory fraction does not linearly evolves with the reaction time, because it is the result of the combination between an increase of the SOA mass fraction in the SOA+NaCl mixture (increasing volatility of the total mixture), and a decreasing volatility of this SOA fraction.

Diameter (Dp0)		40 nm			50 nm		
Temperature (°C)		100°C	180°C	250°C	100°C	180°C	250°C
Time reaction	5h	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	9.5h	90%	85%	87%	94%	89%	88%
	14h	92%	87%	87%	94%	91%	89%
	22h	90%	83%	82%	95%	89%	86%

Table 4 : Residual Volumic Fraction (RVF) of “SOA + NaCl” aerosol formed after different reaction times, after heating in VTDMA at 100, 180 and 250°C. The diameter of the incident particles (selected in the first DMA) is 40 or 50 nm. The values of RVF indicated are obtained starting from the average of two measurements.

From the volatilized volume measured during the pure SOA experiments, and the volatilized volume reported in Table 4, we can calculate the volumic fraction of SOA (χ_{SOA}) mixed with NaCl for each reaction time according to equation (7):

$$\chi_{SOA} = \frac{VVF_{(NaCl+SOA)}}{VVF_{(SOA)}} \quad (7)$$

Equation (7) is valid only if the organic solutions (sampled during the aqueous-phase photooxidation of methacrolein) are not influenced by the presence of an inorganic salt such as NaCl. This should be the case since the NaCl salt was added to the aqueous solution after the reaction had taken place. This hypothesis will be confirmed hereafter using the hygroscopicity measurements. The mass fraction of SOA (ε_{SOA}) can be calculated by:

$$\varepsilon_{SOA} = \chi_{SOA} \frac{\rho_{SOA} * \chi_{SOA} + \rho_{NaCl} * (1 - \chi_{SOA})}{\rho_{SOA}}$$

Where ρ_{SOA} is the density of the SOA and ρ_{NaCl} is the density of NaCl (2.16 g cm⁻³). A density 1-1.2 g cm⁻³ has often been used for organic particles (Presto et al. 2005, Pathak et al. 2006). Higher values have however been recently measured. Varutbangkul et al. (2006) measured a density of 1.3 for monoterpene and oxygenated terpene precursors in seeded experiments and most recently, and a range of 1.4-1.65 has been proposed for SOA formed from ozonolysis of terpenes (Kostenidou et al., 2007). The density of the SOA produced in our experiment is most likely not constant with time, more oxygenated compounds are expected to have higher densities (Katrib et al. 2006). We chose to estimate the mass fraction of SOA produced in our experiment by using an average density of 1.4. The fraction of SOA in the SOA+NaCl mixture should be constant whatever the temperature of volatilization and whatever the particle selected size (40 or 50 nm) for each reaction time, assuming that the volatilized fraction is not dependant on the particle size, as demonstrated in section "volatility studies". Table 5 gives six different evaluations of the SOA mass fraction for each reaction time. The results show that, except

for the 14h reaction time, the variability of the SOA mass fraction calculation is reasonably low within each experiment, which gives some confidence on this calculation.

Diameter (Dp ₀)		40 nm			50 nm			Mean SOA volume Fraction (χ_{SOA})	SOA mass production ($\varepsilon_{\text{SOA}} \times 100$ mgL ⁻¹)
Temperature (°C)		100°C	180°C	250°C	100°C	180°C	250°C		
Time reaction	9.5h	12%	16%	14%	8%	12%	13%	13±3%	19±4
	14h	53%	30%	23%	67%	21%	21%	36±18%	48±24
	22h	42%	33%	31%	26%	23%	25%	30±6%	41±9

Table 5 : SOA volume fraction for each reaction time and each volatilization temperature, calculated according to equation (7). The approximated mass fraction was calculated using a density of 1.4 for SOA.

Because the amount of NaCl dissolved in the liquid sample was 100 mg.L⁻¹, we can calculate the mass of SOA produced in the liquid phase (Table 5). The SOA mass production has also been calculated from the SMPS size distribution (El Haddad et al., this issue), and it was found that 14.3 ± 4.9 , 23.8 ± 8.1 and 32.7 ± 11.1 mgL⁻¹ of SOA were produced respectively at t=9.5h, 14h and 22h. These values, obtained with independent calculation methods, are in good agreement with the ones presented here, within the uncertainties.

-Hygroscopicity studies

Again, the HTDMA size distributions of the droplet's residual aerosols observed for this set of experiments showed a single mode, confirming that the organic and the inorganic fractions formed an internally mixed aerosol. At reaction time 0h, the aerosol HGF (2.35 ± 0.02 at 40 nm and RH=90.8%) was equal to that of pure NaCl, within the uncertainties of the measurement: the hygroscopic growth of a pure 40 nm NaCl particle is 2.33 at 90.8% (Hameri et al. 2001).

Diameter (Dp ₀)	40 nm (38nm)	HGF of “SOA + NaCl” aerosol	
		Calculated HGF	Measured HGF
Reaction Time	0h	2.33	2.35 ± 0.02
	5h	ND	ND
	9.5h	2.20	2.23 ± 0.03
	14h	2.04	2.18 ± 0.01
	22h	2.09	2.10 ± 0.01

Table 6 : HGF of particles produced from the nebulization of a mixture of 100 ml of NaCl and the OH-oxidation product of methacrolein in the liquid phase, calculated from the ZSR theory and measured at RH=90.8%

With the reaction advancement, the HGF decreases significantly, as the less-hygroscopic organic fraction increases (Table 6). Using the SOA mass production (Table 5), we can calculate the expected hygroscopic growth by combining the HGF of “pure SOA” measured in the previous section, and the HGF of pure NaCl measured at the beginning of the experiment (average 2.35) with the ZSR relationship (equation (6)). We find a very good agreement between the calculated and measured HGF, except for the reaction time of 14h (Table 6). These results indicate that the hygroscopicity of the SOA formed by nebulization of solutions after aqueous-phase photooxidation is reproducible when a salt is present in the liquid phase. These results also strengthen our evaluation of the SOA yields.

3.2.6. Summary and conclusions

The physical properties of SOA produced from the nebulization of solutions after aqueous-phase photooxidation of methacrolein was studied for the first time to our knowledge. Methacrolein was chosen because it is one of the major reaction products of isoprene in the atmosphere, and it has been observed in cloud waters (van Pinxteren et al., 2005). The hygroscopic and volatility properties of the obtained SOA were experimentally studied in laboratory, by using the VHTDMA technique. The SOA is 80% 100°C-volatile after 5 hours of reaction, but the volatility drastically decreases as the

reaction time increases, and after 22h of reaction, the SOA is only 20% 100°C-volatile. The SOA formed through the nebulization of solutions after aqueous-phase photooxidation of methacrolein is hence more volatile than the ones formed through gas-phase photooxidation of terpenes after a few hours of reactions. This difference can be explained by i) the difference of the chemical structure of the VOC precursor and ii) the different formation pathways of the SOA. Ageing has a significant effect on the volatilization properties, in agreement with ageing of some gas-phase terpene photooxidation products (Kalberer et al., 2004). Oligomerization is suspected to form 100°C-refractory compounds which can explain our results. We observed that the oligomerization process is in competition with the formation of other non-oligomerizing compounds, detected as unidentified higher molecular weight multifunctional products by El Haddad et al. (this issue). The same volatility properties characterize the SOA formed from the nebulization of the same solutions where NaCl was added, indicating a good reproducibility of our results. The HGF of the SOA produced from the nebulization of solutions after liquid-phase photooxidation of methacrolein is 1.34-1.43, which is slightly higher than the HGF of SOA formed from the gas-phase photooxidation of terpenes. This result can be due to the presence of hygroscopic products such as oxalic acid or dihydroxymethacrylic acid (El Haddad et al., this issue), and it confirms the volatility results. The hygroscopic properties of the cloud droplet residuals do not evolve linearly with the reaction time, as it is the result of the combination between an increase of the SOA 250°C-refractory fraction, and a decreasing hygroscopicity of this refractory fraction. The hygroscopic properties of its 250°C-refractory fraction (presumably representative of the highest molecular weight compounds), evolved from moderately hygroscopic (HGF of 1.52) to less hygroscopic (HGF of 1.36). This result is in agreement with the oligomerization process which is expected to form less hygroscopic compounds. The hygroscopic properties of SOA were also confirmed when the nebulization was performed with the same aqueous solutions where NaCl was added. We have shown for the first time that this SOA had volatility and hygroscopic properties which seem to be different significantly from SOA formed through gas-phase photooxidation processes.

By using its volatility properties, the mass of SOA could be evaluated relatively to the added NaCl. The results showed that $19 \pm 6 \text{ ng.L}^{-1}$ and $41 \pm 9 \text{ ng.L}^{-1}$ of SOA were produced

after 9.5 h of reaction and after 22h respectively. These results are in good agreement with those of El Haddad et al (this issue). Hence, our results have experimentally confirmed that cloud processes of methacrolein, one of the major products of isoprene, can produce significant amounts of SOA. Because more and more SOA is formed as the reaction time increases, the impact of methacrolein photooxidation on the residual particles becomes more and more significant and can hence modify the properties of an initially hygroscopic particle. NaCl seeded aerosols experience a 90% RH hygroscopic growth factor change of 6% after 9.5h of reaction. We expect that the impact of the formation of a moderately hygroscopic SOA such as the one which was evidenced in this experiment (HGF of 1.43) would be higher in case it is due to a coating over a hydrophobic seed instead of a NaCl seed. But more importantly, the lack of a deliquescence point, which is characteristic of SOA, involves that a coated NaCl particle would take up water at lower RH than an un-coated particle. SOA produced through in-cloud processes can play an important role in extending the range of RHs over which particle bound water influences aerosol properties, such as density, light scattering, or refractive index and heterogeneous chemical reactivity. The combination of the knowledge of SOA aqueous-phase yields and its physical properties should be helpful to better assess the global estimation of SOA atmospheric impacts.

3.2.7. References

- Altieri, K. E., Seitzinger, S. P., et al., (2008): Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry. *Atmospheric Environment*, 42, 1476-1490, 2008.
- Ansari, A. S., Pandis, S. N. (1999): Prediction of multicomponent inorganic atmospheric aerosol behavior. *Atmospheric Environment*, 33(5), 745–757, 1999.
- Bilde, M., Svenningsson, B., (2004) : CCN activation of slightly soluble organics: the importance of small amounts of inorganic salt and particle phase. *Tellus*, 56B, 123-134, 2004.
- Blando, J. D. and Turpin, B. J. (2000): Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility. *Atmospheric Environment*, 34, 1623–1632, 2000.
- Clegg, S.L., Seinfeld, J.H., (2006): Thermodynamic models of aqueous solution containing inorganic electrolytes and dicarboxylic acids at 298.15 K. 1. The acids as nondissociating components. *Journal of Physical Chemistry A* 110, 5692–5717, 2006.
- Chan, M.N., Chan, C.K., (2003): Hygroscopicity of a model humic-like substance and its mixture with sodium chloride. *Abstracts of the European Aerosol Conference*, 2003.
- Chen, Z. M., Wang, H. L., Zhu, L. H., Wang, C. X., Jie, C. Y., and Hua, W.: Aqueous-phase ozonolysis of methacrolein and methyl vinyl ketone: a potentially important source of atmospheric aqueous oxidants, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2255–2265, 2008.
- Colberg, C. A., Luo, B. P., et al., (2003): A novel model to predict the physical state of atmospheric H₂SO₄/NH₃/H₂O aerosol particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 909–924, 2003.
- Crume rolle, S., Gomes, L., Tulet, P., Matsuki, A., Schwarzenboeck, A., and Crahan, K.: Increase of the aerosol hygroscopicity by cloud processing in a mesoscale convective system: a case study from the AMMA campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 6907-6924, 2008

- Decesari, S., Facchini, M. C., Fuzzi, S., and Tagliavini, E.: Characterization of water-soluble organic compounds in the atmospheric aerosol: A new approach, *J. Geophys. Res.*, 105, 1481–1489, 2000.
- Dick, W. D., Saxena, P., & McMurry, P. H. (2000): Estimation of water uptake by organic compounds in submicron aerosols measured during the Southeastern Aerosol and Visibility Study. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 105(D1), 1471–1479, 2000.
- Duplissy, J., Gysel, M., et al., (2008) : Intercomparison study of six HTDMAs: results and general recommendations for HTDMA operation *Atmospheric Measurement Techniques. Discuss.*, 1, 127-168.
- El Haddad, I., Liu, Y., et al., (2008): In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions - part 2: formation of Secondary Organic Aerosol. *ACPD (this issue)*
- Gelencser, A. and Varga, Z (2005): Evaluation of the atmospheric significance of multiphase reactions in atmospheric secondary organic aerosol formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2823-2831, 2005.
- Hänel, G., (1976): The properties of atmospheric aerosol as function of the relative humidity at the thermodynamic equilibrium with the surrounding moist air. *Advances In Geophysics*, 19, 74-183, 1976.
- Hewitt, G. W., 1957: The charging of small particles for electrostatic precipitation. *AIEE Transactions*, 76, 300-306, 1957.
- IPCC (2001). *Climate change (2001): The scientific basis*, Cambridge University Press, NewYork, 2001.
- Jennings, S.G., O'Dowd, C.D. (1990): Volatility of aerosol at Mace Head, on the west coast of Ireland. *Journal of Geophysical Research*, Vol/Issue: 95:D9, 13937-13948, 1990.
- Jin An, W., Pathak, R. K., et al., (2007): Aerosol volatility measurement using an improved thermodenuder: Application to secondary organic aerosol. *Aerosol Science*, 38, 305-314, (2007).
- Kostenidou, Evangelia, Pathak, Ravi K. and Pandis, Spyros N.'An Algorithm for the Calculation of Secondary Organic Aerosol Density Combining AMS and SMPS data. *Aerosol Science and Technology*, 41:11,1002-1010, 2007

- Levin, Z., Ganor, E., and Gladstein, V.: The effects of desert particles coated with sulfate on rain formation in the eastern mediterranean, *J. Appl. Meteorol.*, 35, 1511-1523, 1996.
- Liu, Y., El Haddad, I., Scarfogliero, M., Nieto-Gligorovski, L., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Piquet-Varrault, B. and Monod, A.: In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions - part 1: aqueous phase photooxidation. *ACPD*, (this issue)
- Liu, B. Y. H., Pui, D. Y. H., et al., 1978 : Aerosol Mobility Chromatograph - New Detector for Sulfuric-Acid Aerosols. *Atmospheric Environment*, 12, 99-104, 1978.
- Kalberer, M., Paulsen, D., et al. (2004): Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols. *Science VOL*, 303, 1659-1662, 2004.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, et al. (2005): Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1053-1123, 2005.
- Köhler, H. 1936: The nucleus in and the growth of atmospheric droplets. *Trans. Faraday Soc.* 32, 1152-1161, 1936.
- Köhler, H. 1936: The nucleus in and the growth of atmospheric droplets. *Trans. Faraday Soc.* 32, 1152-1161, 1936.
- Kreidenweis, S. M., Koehler, K., et al., (2005): Water activity and activation diameters from hygroscopicity data – Part I: Theory and application to inorganic salts *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1357-1370, 2005.
- Kroll, J.H., Seinfeld, J.H. (2008): Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 42, 3593-3624, (2008)
- Marcolli, C., Luo, B.P., Peter, T., (2004): Mixing of the organic aerosol fractions: liquids as the thermodynamically stable phases. *Journal of Physical Chemistry A*108, 2216-2224, 2004.
- Monod, A., Chebbi, A., Durand-Jolibois, R. and Carlier, P.: Oxidation of methanol by hydroxyl radicals in aqueous solution under simulated cloud droplet conditions. *Atmos. Environ.*, 34, 5283-5294, 2000.

- McFiggans, G., Artaxo, P., Baltensperger, U., et al.: The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 2593-2649, 2006.
- Pathak, K. R., Stanier O. C., Donahue, M. N., and Pandis, N. S. Ozonolysis of α -pinene at Atmospherically Relevant Concentrations: Temperature Dependence of Aerosol Mass Fractions (Yields), *J. Geophys. Res.* 112(D03201), (2007).
- Paulsen, D., Weingartner, E., Alfarra, R., and Baltensperger U. Volatility measurements of photochemically and nebulizer-generated organic aerosol particles, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 37, 9, 1025-1051 2006
- Prenni, A.J., DeMott, P.J., Kreidenweis, S.M. (2003): Water uptake of internally mixed particles containing ammonium sulfate and dicarboxylic acids. *Atmospheric Environment* 37, 4243-4251, 2003.
- Presto, A. A., Huff Hartz, K. E., and Donahue, N. M. (2005): Secondary Organic Production from Terpene Ozonolysis. 1. Effect of Radiation, *Environ. Sci. Technol.* 39:7036-7045. (2005).
- Ravishankara A. R., *Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere Science*: Vol. 276. no. 5315, pp. 1058 – 1065 DOI: 10.1126/science.276.5315.1058, 1997.
- Rudich, Y., Donahue, N. M. and Mentel, T. F. (2007): Aging of organic aerosol: bridging the gap between laboratory and field studies. *Annual Review of Physical Chemistry.*, 58, 321-352, 2007.
- Sellegri, K., Villani, P., Picard, D., et al., (2008): Role of the volatile fraction of submicron marine aerosol on its hygroscopic properties. *Atmospheric Research*, Volume 90, Issues 2-4, 272-277, 2008.
- Shimmo, M., Anttila, P., Hartonen, K., H  y  t  l  inen, T., Paatero, J., Kulmala, M., and Riekkola, M.-L.: Identification of organic compounds in atmospheric aerosol particles by online supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography-mass spectrometer, *J. Chromat.*, 151-159, 2004.
- Swietlicki E., H.-C. Hansson, K. Hämeri, B. Svenningsson, A. Massling, G. McFiggans, P. H. McMurry, T. Petäjä, P. Tunved, M. Gysel, D. Topping, E. Weingartner, U. Baltensperger, J. Rissler, A. Wiedensholer and M. Kulmala. (2008): Hygroscopic

- properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments—a review, *Tellus B*, doi: 10.1111/j.1600-0889.2008.00350.x, 2008
- Van Pinxteren, D., Plewka, A., et al., (2005): Schmucke hill cap cloud and valley stations aerosol characterisation during FEBUKO (II): Organic compounds. *Atmospheric Environment*. 39, 4305-4320, 2005.
- Varutbangkul V., Brechtel F.J., Bahreini R., Ng N. L., Keywood M. D., Kroll, J. H., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., Lee, A. and Goldstein, A. H.: Hygroscopicity of secondary organic aerosols formed by oxidation of cycloalkenes, monoterpenes, sesquiterpenes, and related compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2367-2388, 2006.
- Vesna O., S. Sjogren, E. Weingartner, V. Samburova, M. Kalberer, H. W. Gäggeler, and M. Ammann, (2008), Changes of fatty acid aerosol hygroscopicity induced by ozonolysis under humid conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4683-4690, 2008.
- Villani (2006) : Développement, validation et applications d'un système de mesure des propriétés hygroscopiques des particules atmosphériques type VH-TDMA. PhD thesis, 2006.
- Villani, P., Picard, D., Michaud V., et al. (2008): Design and Validation of a Volatility Hygroscopic Tandem Differential Mobility Analyzer (VH-TDMA) to Characterize the Relationships Between the Thermal and Hygroscopic Properties of Atmospheric Aerosol Particles. *Aerosol Science and Technology*, 42, 9, 729-741, 2008.
- Villani P., K. Sellegri, M. Monier, and P. Laj, Influence of semi-volatile species on particle hygroscopic growth, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 2021-2047, 2009.
- Wurzler S., T. G. Reisner, and Z. Levin : Modification of mineral dust particles by cloud processing and subsequent effects on drop size distributions, *J. Geophys. Res.*, 105(D4), 4501-4512, 2000.

3.2.8. Conclusions sur les mesures en atmosphère contrôlée.

En conclusion de ce chapitre concernant les mesures que nous avons réalisées en atmosphère contrôlée, nous pouvons dire que nous avons réussi à caractériser en volatilité et en hygroscopicité des aérosols simples qui caractérisent certaines sources traditionnelles d'aérosols atmosphériques (combustion pour les suies, marine pour NaCl, aérosol secondaire pour sulfate d'ammonium). Nous avons ensuite réussi à caractériser l'impact du recouvrement de ces particules par une condensation en phase gaz des composés possédant des propriétés hygroscopiques différentes. Le phénomène de recouvrement peut être assimilé à un "vieillissement" de la particule en phase gaz. Ce recouvrement, bien qu'il ne masque pas complètement le caractère hygroscopique du noyau, réussit néanmoins à le modifier. Cet effet peut être calculé par une loi d'addition des propriétés individuelles des composés dans certains cas, et pas dans d'autres. L'effet d'un vieillissement en phase aqueuse que nous avons étudié porte surtout sur la production de matière organique et une disparition du point de déliquescence des sels qui ont subi ce vieillissement.

Quelque soit le type de vieillissement, les propriétés de l'aérosol d'origine, qu'il soit hydrophobe ou hygroscopique semblent modifiées de telle sorte qu'elles tendent vers un facteur hygroscopique « moyen », i.e. de l'ordre de 1.3-1.5. On s'attend donc à trouver en atmosphère réelle peu de mesures d'hygroscopicité extrême (hydrophobe ou très hygroscopique) sauf près des sources (production par combustion de suie hydrophobes ou production primaire d'aérosols marins) Le chapitre suivant, consacré aux observations en atmosphère réelle, nous permettra de comparer ces valeurs à celles que nous avons obtenues en laboratoire.

4. Propriétés hygroscopiques des particules d'aérosol en atmosphère naturelle

Nous avons traité dans le chapitre précédent des propriétés hygroscopiques des particules synthétiques générées en laboratoire. Nous avons pu mettre en évidence l'impact du vieillissement par condensation en phase gaz ou par production d'AOS en phase liquide sur les propriétés hygroscopiques de l'aérosol. Cependant, ces mesures en laboratoire ne sont qu'un outil permettant d'interpréter les résultats que nous allons obtenir en atmosphère réelle. En effet, l'aérosol atmosphérique est plus complexe que celui que nous avons généré et étudié en laboratoire, notamment au niveau de sa composition chimique, de son état de mélange... Les mesures du comportement hygroscopique des aérosols atmosphériques nous permettront d'une part de pouvoir identifier certaines sources d'aérosol, ainsi que de pouvoir prédire le devenir de ces particules en tant que CCN. A terme, ces aérosols se retrouvent en effet au cœur de la formation de gouttelettes nuageuses et nous avons vu l'impact que ces gouttelettes pouvaient avoir sur le climat.

Ce chapitre est séparé en deux parties principales. La première présente les résultats que nous avons obtenus lors des campagnes FORMES (Fraction Organique de l'aérosol urbain: Méthodologie d'Estimation des Sources). Ces campagnes, regroupant plusieurs équipes de recherches, ont eut pour objectif d'étudier les paramètres physico-chimiques de l'aérosol en zone d'émission de l'aérosol urbain. La stratégie mise en place a également permis de réaliser des mesures en été mais aussi en hiver afin de mesurer l'impact des conditions météorologiques sur la production d'aérosols dans ces zones urbaines. La seconde partie de ce chapitre montre quant à elle les résultats obtenus lors des mesures que nous avons réalisées dans la station de mesure de l'Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand (OPGC), au sommet du puy de Dôme (1465m). L'altitude de cette station nous permet d'obtenir des informations sur le comportement hygroscopique de l'aérosol atmosphérique loin des sources de pollution immédiate. En comparant les résultats obtenus en zone source et en zone de fond, nous pouvons obtenir des informations importantes sur le phénomène de vieillissement de l'aérosol lors de son parcours entre les zones sources et les zones de fond.

4.1. Propriétés hygroscopiques des particules proches des sources d'émission

Le but de nos mesures est principalement de décrire les propriétés physico-chimiques de l'aérosol dans des environnements dominés par des sources spécifiques. Dans ce chapitre, les sources étudiées sont majoritairement des sources d'aérosol de pollution urbaine (campagnes FORMES et EUCAARI) mais aussi une influence marine (campagne FORMES Marseille). Plusieurs travaux (Mélin et al., (2005); Bergametti et al., (1989), Castanho et Artaxo, (2001)) ont montré la variabilité saisonnière, en concentration comme en composition chimique, des sources biogéniques et anthropogéniques des aérosols. C'est pourquoi la stratégie mise en place lors des campagnes FORMES (juillet 2008 à Marseille et janvier 2009 à Grenoble) visait également à mettre en évidence l'impact de cette variabilité sur le comportement hygroscopique des particules d'aérosol émises en zone source. Lors de ces campagnes, plusieurs équipes de recherche se sont réunies pour mesurer les diverses propriétés physico-chimiques de l'aérosol (granulométrie, chimie, hygroscopicité). Ces mesures complémentaires pourront nous permettre de caractériser de manière plus précise les propriétés et les comportements de ces aérosols, notamment par rapport aux études précédentes, comme par exemple la campagne ESCOMPTE (Expérience sur Site pour CONtraindre les Modèles de Pollution atmosphérique et de Transport d'Emissions) (Cachier et al., 2005).

Plus particulièrement, les mesures VHTDMA permettront de déterminer les propriétés hygroscopiques de l'aérosol ainsi produit en zone source. Le système de volatilisation du VHTDMA permettra quant à lui d'obtenir des informations sur le comportement et les propriétés spécifiques à chaque sous population de l'aérosol.

4.1.1. Comportement de l'aérosol en zone urbaine et côtière en été

Les objectifs des campagnes FORMES sont d'abord de déterminer quantitativement l'évolution des contributions relatives des principales sources primaires de l'aérosol organique. Le second objectif est d'évaluer la contribution des processus secondaires par confrontation de plusieurs approches (chimiques et physiques) permettant de prendre en

compte les principales caractéristiques des particules atmosphériques. Nous nous attacherons particulièrement au degré de mélange afin de déterminer la contribution de chacune des sources (combustion, aérosol marin...) à la population d'aérosol. Les travaux de Cachier et al., (2005) lors de la campagne ESCOMPTE ont montré que trois sources principales d'aérosol (urbaine, industrielle et biogénique) étaient très actives et que la fraction carbonée de l'aérosol était prédominante, comparée à la fraction de sulfate. Ils ont également mis en évidence une rapide formation d'aérosols secondaires (les deux tiers environ des particules collectées seraient générés pendant le transport atmosphérique). A partir de ces résultats, les auteurs estiment que la source marine n'a que peu d'influence.

4.1.1.1. Description de la campagne

-Localisation du site de mesure

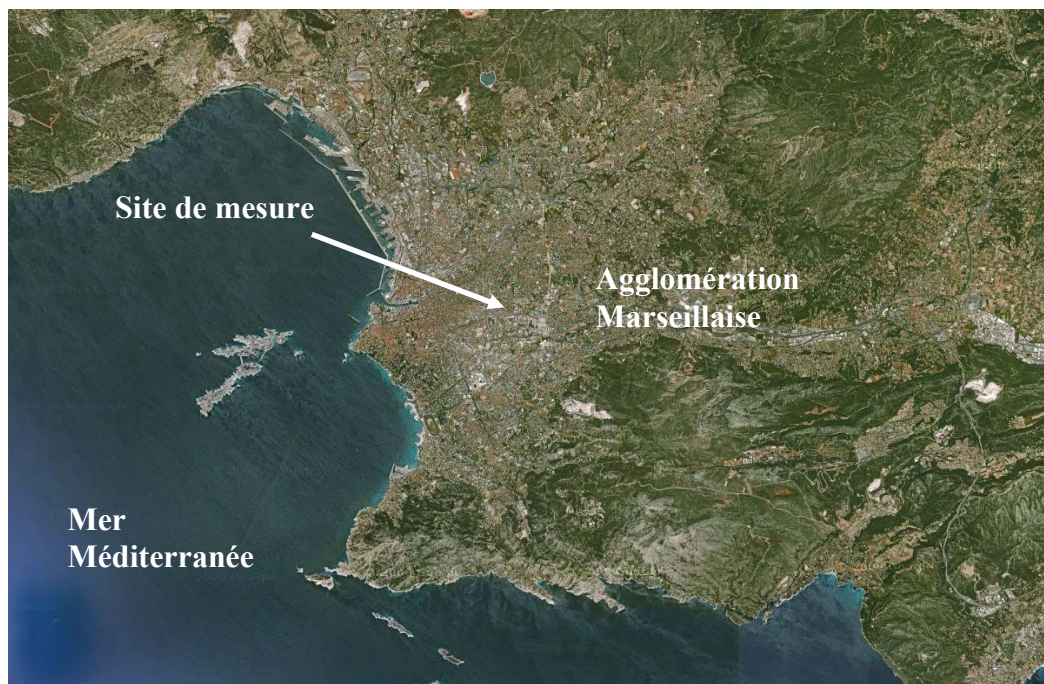


Figure 25 : Localisation du site de mesure à l'échelle de l'agglomération.

La campagne de terrain à Marseille s'est déroulée du 30 Juin 8h00 au 14 Juillet 8h00 sur le site AtmoPACA «5 Avenues» (une part importante du dispositif a été maintenue jusqu'au 15 Juillet 8h pour des raisons logistiques et d'intérêts vis-à-vis de la spécificité de la soirée du 14 Juillet). Localisé au cœur de Marseille (1^{er} arrondissement) dans un

jardin public, ce site est soumis à une large gamme de sources de pollution primaire et constitue un site de fond urbain de référence pour AtmoPACA depuis 1995.

La Figure 25 présente la position de la station de mesure à l'échelle de l'agglomération marseillaise. Elle montre clairement que ce site peut être influencé, en fonction des différents régimes de vent, par différentes zones sources (source urbaine à l'échelle locale, source marine à l'ouest et au sud, source continentale des zones moins urbanisées à l'est et au nord, source industrielle au nord ouest avec la proximité de l'Etang de Berre).

-Instrumentation

Laboratoires	Mesures	Matériel
LCME	-HAP, acides carboxylique, alcanes, levoglucosan... -Artefact de prélèvement	-Préleveur HiVOL -Préleveur + Dénudeur
LGGE	-EC/OC, WSOC, HULIS, ions majeurs -Granulométrie EC/OC -Espèces ioniques majeures, Métaux	-Préleveur HiVOL -Impacteur 13 étages -Préleveur LowVOL
AtmoPACA	-Masse -O ₃ , NO _x , SO ₂ , CO -COV	-TEOM+TEOM FDMS -Analyseurs réseaux -Canister
LSCE	-WSOC en ligne -EC/OC en ligne	-PILS-TOC -Field EC-OC
INERIS	-Granulométrie	-SMPS+APS
LaMP	-Hygroscopicité	-VHTDMA
IRCE	-Chimie	-AMS
LCP-IRA	-COV en ligne -Granulométrie -Analyse fonctionnelle	-PTR-MS -SMPS -Préleveur HiVOL

Tableau 11 : Récapitulatif des équipes et de l'instrumentation présentes lors de la campagne FORMES à Marseille.

Le Tableau 11 présente le récapitulatif des différentes équipes scientifiques et de l'instrumentation qui étaient présentes sur le site de mesure lors de la campagne FORMES à Marseille. L'ensemble de ces mesures couvre une grande partie des différentes propriétés physiques (masse, taille...) et chimiques (analyse fonctionnelle, fraction soluble, fraction carbonée...) de l'aérosol. Cette instrumentation variée est essentielle dans le cadre de la campagne de mesure même si nous n'utiliserons qu'une partie de cette instrumentation pour interpréter nos résultats. Durant cette campagne, la majorité des instruments était placée dans une pièce climatisée au sein de l'un des bâtiments de l'Université de Provence. Malgré la présence de personnel sur le site entre 07h00 et 20h00, plusieurs coupures de courant ou défaillances techniques se sont produites, ce qui n'a pas permis d'obtenir des résultats de manière continue sur l'ensemble de la campagne.

4.1.1.2. Conditions synoptiques et vents locaux : découpage par périodes

Afin d'analyser de manière pertinente les résultats obtenus lors de cette campagne de mesure, nous avons choisi, sur la base des données météorologiques locales (direction et force du vent local) et synoptiques (rétrotrajectoires à 48h) de classer ces données en différents groupes de masse d'air. Cela permettra, nous espérons, de dégager certaines tendances en fonction des masses d'air étudiées.

4.1.1.3. Données du vent local

A partir des mesures en continu de la direction et de la force du vent effectuées sur le site de mesure, nous avons réalisé des moyennes horaires du vent local pour chaque journée. Les graphiques, présentant l'évolution horaire, pour chaque journée, de la direction et de la force du vent local sont placés en annexe (voir Annexe 3).

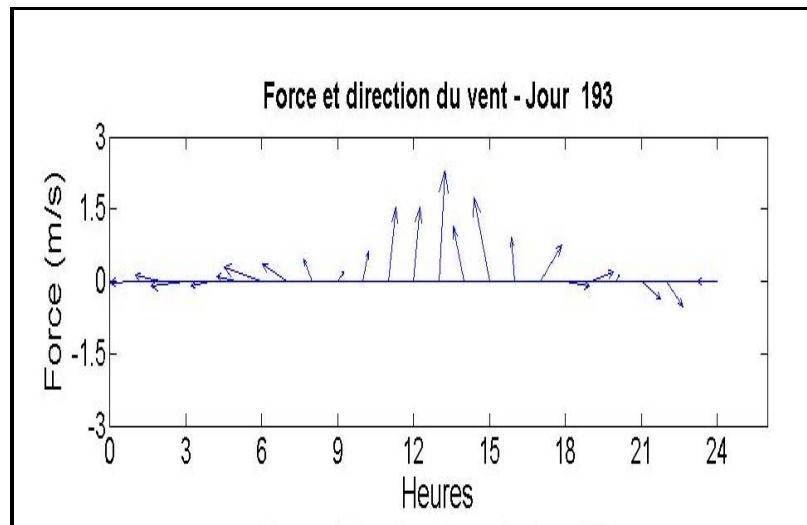


Figure 26 : Force et direction du vent local. Exemple lors du jour 193 (11 juillet) pendant la campagne FORMES.

La Figure 26 montre un exemple représentatif de ces graphiques. Il s'agit de l'évolution de la vitesse et de la direction du vent mesuré le 11 juillet 2008 sur le site de la campagne FORMES. L'analyse de cette figure nous donne plusieurs informations. La plupart des journées présentent un schéma relativement similaire. Pendant la nuit se met en place un vent d'Est ou brise de terre, d'une force assez faible. Ensuite, à partir du début de journée, le vent change progressivement de direction et devient plus fort. Il se met alors en place un vent d'Ouest ou de Sud ou brise de mer.

Ce phénomène de brise de terre / brise de mer se rencontre fréquemment en bordure de grandes étendues d'eau comme une mer ou un océan et sont créés par la différence de capacité calorifique entre la mer et le continent. La température de surface de l'eau possède un cycle diurne très peu, voire pas du tout, marqué, du fait de sa forte capacité calorifique. La Terre se réchauffe et se refroidit quant à elle beaucoup plus rapidement. Dans l'après midi, par beau temps, l'air au dessus du sol se réchauffe et devient donc moins dense que l'air situé au dessus de la mer. La brise de mer se met alors en place en apportant sur le continent de l'air frais et dense venant de la mer. A l'avant de cette masse d'air, on peut parfois observer la présence d'un front froid, avec une zone de convergence et la formation de nuages. En altitude, une circulation inverse se met en place. Ce système de brise de mer est décrit sur la Figure 27. En fin de nuit, la situation inverse se met en

place, avec front froid de brise de terre qui s'organise au dessus de la mer, car la surface continentale est devenue plus froide que la surface de la mer.

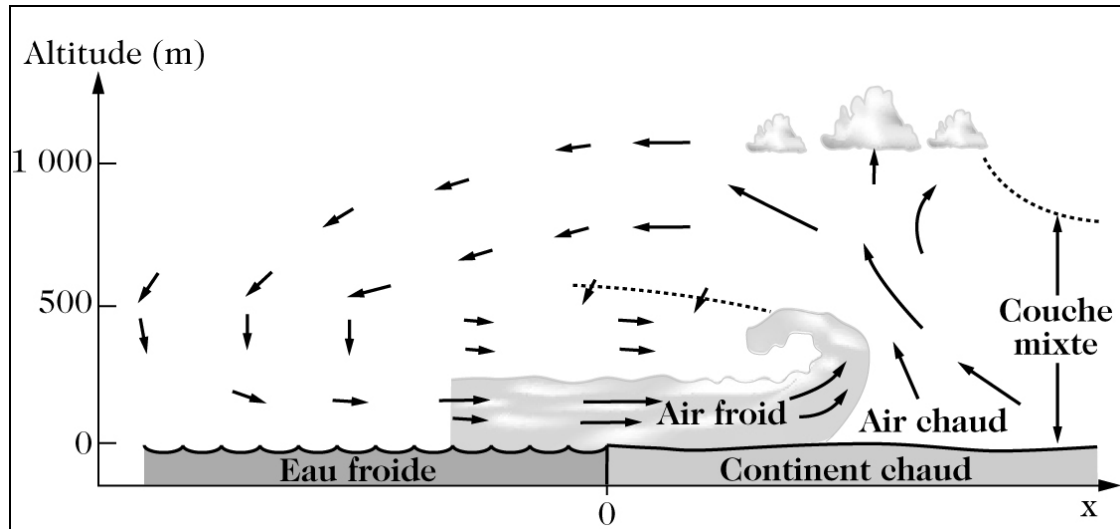


Figure 27: Mise en place d'un système de brise de mer dans l'après midi (Delmas et al, 2005)

4.1.1.4. Rétrotrajectoires, conditions synoptiques

Bien que la campagne FORMES cherche à étudier le comportement et les propriétés physico-chimiques de l'aérosol en zone source, il est important de prendre en compte le fait que des aérosols produits loin de la zone d'étude puissent y être malgré tout transportés. Il faut donc pouvoir définir ces sources extérieures. A l'aide des rétrotrajectoires obtenues à l'aide d'HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) (Draxler et Hess, 2004), un modèle de la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), nous avons classé les masses d'air en trois catégories en fonction de leurs origines. L'ensemble des rétrotrajectoires est disponible en annexe (voir Annexe 4).

Pour l'analyse de ces données, nous avons tout d'abord défini comme continental les masses d'air dont les rétrotrajectoires à 24h présentent un point d'origine situé au dessus du continent européen. Cette situation a été observée 12 fois sur les 30 demi-journées que comporte la campagne soit 40% du temps. La localisation du point d'origine de ces masses d'air varie entre le bassin d'Aquitaine (nuit du 10 juillet par exemple), la région Centre, et la région Bourgogne (journée du 14 juillet). Même si pendant les dernières heures avant leur arrivée sur le site de mesure, ces masses d'air ont pu passer au dessus de

la Méditerranée, elles ont tout de même pour origine les surfaces continentales et ont subi pendant plusieurs jours l'influence des ces surfaces (sources, vieillissement...). La Figure 28 a) présente un exemple de masse d'air continental. Dans ce cas précis, les masses d'air qui sont arrivées sur le site de mesure le matin (06h00 et 12h00), c'est-à-dire les courbes vertes et bleu ciel, sont passées dans la vallée du Rhône. Les courbes rouges et bleu foncé représentent les masses d'air qui sont arrivées plus tard dans la journée (18h00 et 00h00) et sont passées au dessus du Massif Central puis sur la mer Méditerranée. Ce cas de figure a été observé pour le 30 juin, les 13 et 14 juillet.

Le second type de masse d'air rencontré est le type méditerranéen. Nous avons défini comme méditerranéen les masses d'air dont les rétrotrajectoires à 24h présentent un point d'origine situé au dessus de la mer Méditerranée. Cette situation a été observée 12 fois sur les 30 demi-journées que comporte la campagne soit 40% du temps. Le point d'origine de ces masses d'air se situe principalement dans la région des Iles Baléares. Elles ont donc subi l'influence de la surface de la mer en passant au dessus du Golfe du Lion. La Figure 28 b) présente un exemple de rétrotrajectoire d'une masse d'air méditerranéen. Ce cas de figure est caractéristique des 2, 3, 6 et 11 juillet.

De la même manière que les types de masses d'air précédents, nous avons défini comme océanique les masses d'air dont les rétrotrajectoires à 24h présentent un point d'origine situé au dessus de l'océan Atlantique. Cette situation a été observée 6 fois sur les 30 demi-journées que comporte la campagne soit 20% du temps. Les masses d'air de ce type voient leurs origines se situer au dessus de l'Océan Atlantique et traversent la France entre la côte basque et le sud de la Bretagne avant d'arriver sur le site de mesure. Il est probable que cette spécificité ait pu entraîner une modification dans le comportement volatil et/ou hygroscopique des particules. La Figure 28 c) montre un exemple de ce type de masse d'air. Ce cas de figure s'est présenté plusieurs fois, les 4, 7, 8 et 9 juillet.

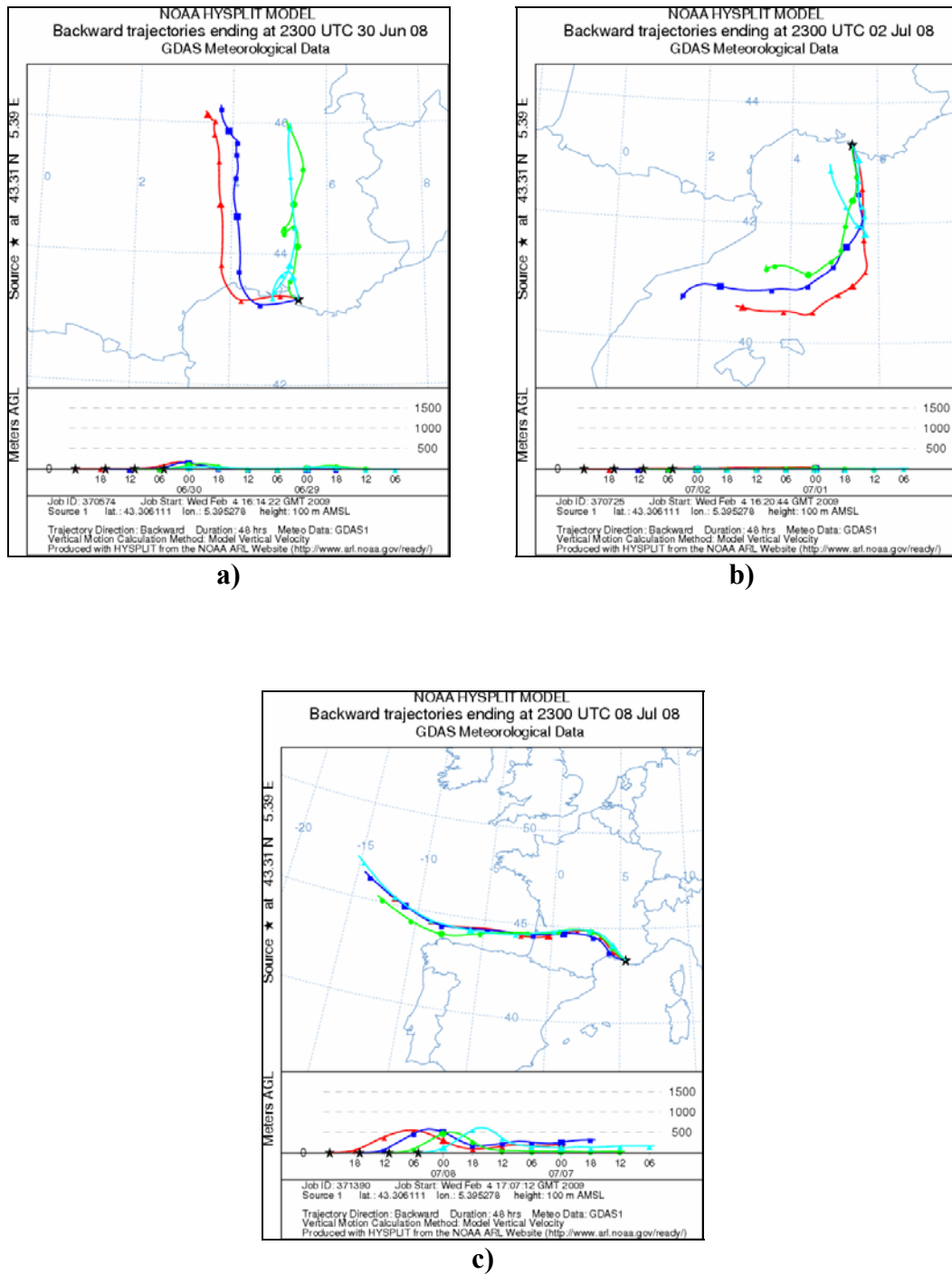


Figure 28 : Rétrotrajectoires types de masses d'air a) continental, b) méditerranéen et c) océanique.

Le Tableau 12 synthétise par demi-journée les résultats disponibles pour le VHTDMA, la classification des masses d'air d'un point de vue synoptique ainsi que la classification des conditions de vent local afin de donner une vision globale des conditions pendant la campagne FORMES Marseille.

Mois	Juin	Juillet													
Jour	30	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Données VHTDMA															
Masse d'air															
Vent local															
Légende : Masse d'air continental Masse d'air méditerranéen Masse d'air océanique Données VHTDMA disponibles Vent nul Brise de mer Brise de terre Pas ou peu de données VHTDMA															

Tableau 12 : Récapitulatif des conditions météorologiques et du fonctionnement du HTDMA durant la campagne FORMES Marseille.

Au regard de ces résultats, nous avons décidé de séparer l'ensemble des mesures en se focalisant chaque jour sur deux périodes bien distinctes. La première période va de 00h00 à 06h00 et correspond aux masses d'air qui arrivent sur le site de mesure pendant la nuit, principalement à la faveur d'une brise de terre voire d'un vent local quasi-nul. La seconde période choisie va de 09h00 à 15h00 et est plus représentative des masses d'air qui arrivent pendant la journée, couplées à la brise de mer. L'utilisation des données synoptiques ne doit pas venir masquer le fait que la station de mesure se trouve en milieu urbain et donc en zone source. Il s'agit simplement de pouvoir interpréter certaines mesures dans le cas où l'influence des sources externes à la zone de mesure serait importante.

4.1.1.5. Caractéristiques générales de l'aérosol mesuré lors de la campagne

Le site de mesure étant situé au centre ville de Marseille, on s'attend à ce qu'il soit influencé par des sources locales, plus particulièrement par la production de particules primaires issues de la combustion, provenant notamment du trafic automobile ainsi que des différents parcs industriels présents dans la région de l'agglomération marseillaise. Cette hypothèse est vérifiée par les mesures de NO_x qui ont été réalisées, et qui présentent des valeurs importantes (NO_x moyen $\approx 20\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec parfois des pics supérieurs à $100\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Lors de cette campagne, le site a également été sous l'influence de plusieurs types de masses d'air à l'échelle synoptique. Il n'y a pas ou peu eu de précipitations. La concentration en particules au cours de la campagne a été mesurée par le SMPS GRIMM. La concentration moyenne au cours de la période est de l'ordre de 18000 – 20000 particules par cm^3 avec des pics au-delà de 100000 particules par cm^3 . Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus généralement en milieu urbain (Delmas et al., (2005); Buzorius et al., (1999)).

Les spectres en granulométrie montrent que la distribution en taille de l'aérosol est généralement déterminée par les tailles les plus petites. Au-delà de 100nm, la concentration chute rapidement. A 300nm, elle est quasiment nulle. C'est à partir de ces informations que nous avons décidé d'étudier les propriétés hygroscopiques des particules à deux tailles différentes : 25nm et 100nm. Ces deux tailles possèdent l'avantage d'être marquées par une concentration relativement élevée, ce qui permet d'obtenir des résultats statistiquement plus fiables, ainsi que la représentation des deux modes submicroniques principaux (Aitken et accumulation).

L'influence méditerranéenne (présence de NaCl) n'est pas très visible sur les données du SMPS car les aérosols marins ont des tailles relativement grandes (micronique) et donc sont au delà des fenêtres de mesures des systèmes DMA (SMPS, VHTDMA). Il existe cependant une fraction d'aérosol marin de taille submicronique qui est générée mais en quantité relativement faible par rapport aux sources anthropiques. Ce mode marin n'est visible que dans des conditions où la source marine est prédominante, ce qui n'est pas le cas en milieu urbain. Le mode marin s'efface donc devant la grande quantité d'aérosols fins produits en zone urbaine. Sa présence peut néanmoins être mise en évidence par les

mesures chimiques et peut être par les mesures d'hygroscopicité. Nous avons vu en effet que le NaCl avait une hygroscopicité importante.

4.1.1.6. Propriétés hygroscopiques et thermiques des particules en fonction des différents types de masse d'air

Grâce aux données obtenues par le SMPS GRIMM lors des mesures réalisées avant la campagne, nous avons reçu les informations nécessaires afin de choisir au mieux les différents diamètres d'étude lors de la campagne. Ces spectres de granulométrie comme nous l'avons déjà indiqué dans le paragraphe précédent ont montré de fortes concentrations (>500 particules par cm^3) pour des tailles de particules situées entre 15 et 100nm. Concernant la résolution temporelle de l'appareil, celle-ci avoisine la dizaine de minutes (en fonction du nombre de diamètres mesurés, du temps nécessaire au système pour faire varier l'humidité...).

La température du système de volatilisation (environ 120°C) a également été choisie au mieux afin de volatiliser une partie de l'aérosol. A une température plus faible, nous n'aurions pas volatilisé de matériel et nous n'aurions pas pu observer le comportement de la fraction réfractaire. Si nous avions choisi une température trop élevée, nous courrions le risque de volatiliser une trop grande partie, voire l'intégralité de certaines particules (les plus volatiles) et donc de perdre des informations. La température choisie semble donc un bon compromis entre ces valeurs limites. Cette température de 120°C correspond également à la température moyenne de volatilisation des COV (An et al., (2007); Paulsen et al., (2006); Kalberer et al., (2004)).

A l'aide des données sur les conditions météorologiques synoptiques ainsi que sur les conditions météorologiques locales, nous avons classé les différentes demi-journées. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec le VHTDMA avec ces données, nous avons réalisé des moyennes (entre 00h00 et 06h00 et entre 09h00 et 15h00) sur ces résultats. Ces moyennes regroupent l'ensemble des différentes mesures réalisées au cours de ces périodes et filtrées pour retirer les données non valides (les données dont l'humidité relative n'est pas comprise entre 88% et 92% sont écartées). Ces données sont ensuite analysées (on recherche les principaux modes granulométriques) puis moyennées.

Nous allons tout d'abord présenter les résultats obtenus en volatilité afin de montrer le comportement thermique des aérosols de taille initiale 25nm et 100nm mesurés lors de la campagne. Ces résultats, observés sur l'ensemble de la campagne, ou selon le type de masse d'air étudié, présentent dans l'ensemble peu de variabilité. Le Tableau 13 synthétise ces résultats et met en évidence le fait que les conditions météorologiques locales et synoptiques ne semblent pas avoir d'importance majeure sur le comportement thermique des particules étudiées.

Tableau récapitulatif des mesures réalisées en volatilité à D₀=100nm et 25nm, à 120°C.				
D₀	VGF 1	FN1	VGF 2	FN2
100nm	0.86-0.90	85%-100%	0.99	0%-15%
25nm	0.75-0.80	33%-90%	0.91-0.95	10%-67%

Tableau 13 : Tableau récapitulatif des mesures de volatilité à D₀=100nm et 25nm et 120°C lors de la campagne FORMES.

A un diamètre initial de 100nm (représentatif du mode d'accumulation), les résultats sur l'ensemble de la campagne montrent la présence d'un mode relativement réfractaire (VGF moyen = 0.91 ± 0.03). Un second mode encore plus réfractaire (VGF moyen = 0.99 ± 0.03) apparaît de manière sporadique. On observe peu de variations au cours du temps, la presque totalité des points se trouvant compris entre VGF=0.85 et VGF=0.95. La fraction en nombre du 1^{er} mode est quasi-systématiquement égale à 1 du fait qu'on n'observe le plus souvent un seul et unique mode. Cette caractéristique réfractaire peut s'expliquer par le fait que nous nous trouvons dans une zone dominée par les sources d'aérosols issus de la combustion (circulation automobile, industries), généralement peu volatils. Il se peut également que nous ayons à faire à un aérosol inorganique, qui est également réfractaire à une température de 120 °C. Les mesures en hygroscopicité nous permettront d'avoir une meilleure identification de la composition de cet aérosol.

Pour l'aérosol de diamètre initial de 25nm (représentatif du mode Aitken), les résultats sont sensiblement identiques. L'aérosol présente un caractère légèrement plus volatil que les particules de diamètre initial 100nm. Le résultat de l'analyse des données présente

deux modes plus ou moins réfractaires. Le premier est un peu plus volatil (VGF moyen = 0.82 ± 0.07), du fait sans doute d'une composition chimique différente par rapport à l'aérosol de 100nm de diamètre. Le second (VGF moyen = 0.93 ± 0.04) est réfractaire. En général, l'aérosol se trouve plus souvent en mélange externe car la fraction en nombre d'aérosols présents dans le mode 1 est en moyenne 75% (alors qu'elle était de 97% dans le mode accumulation). Cependant il est important de signaler que ces observations doivent être interprétées avec beaucoup de précaution. En effet, à 25nm ainsi qu'aux tailles inférieures, plusieurs sources d'erreur (comme par exemple l'efficacité du CPC à voir les particules de petite taille qui diminue rapidement en dessous de 20nm) peuvent biaiser ces résultats. Le nombre de particules mesurées après volatilisation est donc généralement sous estimé. Le faible nombre de particules nous empêche d'obtenir une bonne représentation statistique des valeurs. Le traitement de ces données ainsi que leur interprétation sont donc nettement plus difficiles. C'est pourquoi ces résultats présentent une plus grande variabilité. Néanmoins, nous pouvons estimer que les particules de 25nm sont, comme celles de 100nm, relativement réfractaires.

Nous pouvons étudier plus en détail les résultats en fonction des conditions météorologiques locales et/ou synoptiques, rassemblés dans les Tableaux 14 à 17.

A $D_0=100\text{nm}$, on observe, en fonction des conditions météorologiques, un mode réfractaire qui varie entre $\text{VGF1}=0.86\pm0.01$ et $\text{VGF1}=0.90\pm0.02$ selon les masses d'air. Ce mode est largement prédominant car la fraction en nombre est de $\text{FN1}=100\%$ pour toutes les masses d'air sauf pour les masses d'air dont les rétrotrajectoires indiquent une influence océanique. En effet, on observe que le mode le plus réfractaire mis en évidence sur l'ensemble des mesures de la campagne (Tableau 13) n'apparaît en fait, que dans le cas en particulier des masses d'air océanique. Ce second mode reste relativement minoritaire ($\text{FN2}=15\%$), comparé au premier mode mesuré ($\text{FN1}=85\%$), mais est sans doute représentatif d'une source spécifique d'aérosol sur ce type de rétrotrajectoire.

Pour les particules de 25nm, les différences entre les masses d'air sont encore plus marquées. Si les facteurs de volatilité (VGF) mesurés présentent peu de variabilité selon les masses d'air, les différentes fractions en nombre de ceux-ci sont beaucoup variables. Le premier mode est légèrement volatil et varie entre $\text{VGF1}=0.75\pm0.03$ et $\text{VGF1}=0.80\pm0.05$. Ce mode semble minoritaire pour les masses d'air de type continental

et méditerranéen car sa fraction varie de FN1=33% à 54%. Pour les masses d'air de type océanique, ce mode est au contraire prépondérant (FN1=90%). Le mode Aitken de l'aérosol échantillonné à Marseille est constitué d'une fraction en nombre d'aérosols beaucoup plus volatils en condition de masses d'air continental, attestant d'un aérosol plus fraîchement émis que pour les autres conditions synoptiques.

Facteur de croissance volatile (VGF) et Fraction en Nombre (FN) D ₀ =100nm (09h00-15h00) en VTDMA					
Condition synoptique	Vent Local	VGF 1	NF 1 (%)	VGF 2	NF 2 (%)
Continental	Brise de mer	0.88±0.00	100	-	-
Méditerranéen	Brise de mer	0.89±0.01	100	-	-
Océanique	Brise de mer	0.86±0.01	85	0.99±0.01	15

Tableau 14 : Tableau récapitulatif des mesures en volatilité en fonction des conditions synoptiques et locales à D₀=100 nm en journée.

Facteur de croissance volatile (VGF) et Fraction en Nombre (FN) D ₀ =100nm (00h00-06h00) en VTDMA					
Condition synoptique	Vent Local	VGF 1	NF 1 (%)	VGF 2	NF 2 (%)
Continental	Vent nul/Brise de terre	0.88±0.03	100	-	-
Méditerranéen	Vent nul/Brise de terre	0.90±0.02	100	-	-
Océanique	-	-	-	-	-

Tableau 15 : Tableau récapitulatif des mesures en volatilité en fonction des conditions synoptiques et locales à D₀=100 nm la nuit.

Facteur de croissance volatile (VGF) et Fraction en Nombre (FN) D ₀ =25nm (09h00-15h00) en VTDMA					
Condition synoptique	Vent Local	VGF 1	NF 1 (%)	VGF 2	NF 2 (%)
Continental	Brise de mer	0.80±0.05	41	0.92±0.02	59
Méditerranéen	Brise de mer	0.76±0.03	33	0.92±0.01	67
Océanique	Brise de mer	0.80±0.01	90	0.95±0.00	10

Tableau 16 : Tableau récapitulatif des mesures en volatilité en fonction des conditions synoptiques et locales à D₀=25 nm en journée.

Facteur de croissance volatile (VGF) et Fraction en Nombre (FN) D ₀ =25nm (00h00-06h00) en VTDMA					
Condition synoptique	Vent Local	VGF 1	NF 1 (%)	VGF 2	NF 2 (%)
Continental	Vent nul/Brise de terre	0.79±0.04	54	0.91±0.01	46
Méditerranéen	Vent nul/Brise de terre	0.75±0.03	38	0.91±0.05	62
Océanique	-	-	-	-	-

Tableau 17 : Tableau récapitulatif des mesures en volatilité en fonction des conditions synoptiques et locales à D₀=25 nm la nuit.

Les mesures du comportement thermique des aérosols étudiés durant cette campagne semblent donc relativement dépendantes des conditions synoptiques. Il est toutefois difficile d'interpréter les mesures en volatilité seules, et les mesures en hygroscopicité permettront d'avoir une meilleure vision des spécificités des types de masses d'air arrivant sur Marseille.

Nous allons maintenant présenter les résultats que nous avons obtenus lors de nos mesures d'hygroscopicité. De manière générale, ces résultats montrent un caractère bimodal assez prononcé avec un premier mode hydrophobe et un second mode plus

hydrophile. L'aérosol présente donc un état de mélange externe, et il est donc constitué de deux populations distinctes de sources différentes. Ces deux populations étaient relativement réfractaires à 120 °C, ce qui ne nous permettait pas d'obtenir une information claire sur l'état de mélange.

A $D_0=100\text{nm}$, le 1^{er} mode (GF moyen = 1.05 ± 0.07) est clairement hydrophobe. Sur l'ensemble de la campagne, la fraction en nombre de ce mode par rapport à l'ensemble des particules mesurées après humidification est de l'ordre de 35% en moyenne ($36.13\% \pm 22.72$). La variabilité importante de ce résultat est due à l'existence de mesures qui ne présentent qu'un seul mode et qui donc possèdent une fraction en nombre égale à 100%. Cette fraction de l'aérosol, à la fois hydrophobe et réfractaire, peut être attribuée à des suies comme nous l'avons montré dans le chapitre 2. Le second mode (GF moyen = 1.45 ± 0.13) est modérément hydrophile. La fraction en nombre de ce mode domine la population d'aérosol puisqu'elle est de l'ordre de 65% en moyenne au cours de la campagne ($63.87\% \pm 22.72$).

A $D_0=25\text{nm}$, le 1^{er} mode (GF moyen = 1.05 ± 0.09) est hydrophobe, tout comme à $D_0=100\text{nm}$. Sur l'ensemble de la campagne, la fraction en nombre de ce mode par rapport à l'ensemble des particules mesurées après humidification est de l'ordre de 63% en moyenne ($62.9\% \pm 29.8$). Le second mode (GF moyen = 1.35 ± 0.13) est modérément hydrophile. La fraction en nombre de ce mode est de l'ordre de 37% en moyenne au cours de la campagne ($37.1\% \pm 29.8$). Le mode hydrophobe semble donc plus important que le mode hydrophile, contrairement aux résultats obtenus à $D_0=100\text{nm}$. L'hygroscopicité moyenne du mode hydrophile semble plus faible à 25nm (1.35) qu'à 100nm (1.45), ce qui pourrait être expliqué par une différence de composition chimique mais plus vraisemblablement par la différence entre les tailles initiales. Nous avons en effet vu dans la description de la courbe de Köhler que la taille des particules jouait un rôle important dans le phénomène de croissance hygroscopique. Les mesures d'hygroscopicité réalisées sur du sulfate d'ammonium pour différentes tailles initiales confirment cette hypothèse ($\text{GF}_{90\%}=1.69$ pour $D_0=100\text{nm}$ et $\text{GF}_{90\%}=1.57$ pour $D_0=25\text{nm}$). On observe en effet une diminution du facteur de grossissement ($\Delta\text{GF}_{90\%}= -0.12$ pour $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et $\Delta\text{GF}_{90\%}= -0.10$ pour l'aérosol étudié) qui est du même ordre lorsqu'on fait diminuer la taille initiale des particules.

Nous allons à présent chercher à affiner notre analyse en observant le comportement hygroscopique de l'aérosol en fonction des différentes conditions de vent local et de situations synoptiques. Comme nous l'avons vu sur les résultats globaux, les données en hygroscopicité présentent une certaine variabilité au cours du temps. Nous espérons donc pouvoir relier cette variabilité aux conditions météorologiques locales ou synoptiques. Ces résultats sont présentés dans les Tableaux 18 à 21. Ces tableaux présentent, en fonction des conditions synoptiques et locales, le/les facteurs de grossissement correspondants aux modes obtenus lors de l'inversion des données. Ils présentent également, pour les cas présentant deux modes, la fraction en nombre de chacun de ces modes, afin de déterminer le degré de mélange de l'aérosol.

Pour les particules d'un diamètre initial $D_0=100\text{nm}$, nous avons vu grâce aux données obtenues sur l'ensemble de la campagne que cette population d'aérosol est en fait composée de deux sous-populations d'aérosols aux propriétés hygroscopiques différentes (deux modes distincts en hygroscopicité) mais des propriétés volatiles semblables (deux modes superposés qui n'en font plus qu'un). Cela montre l'intérêt de prendre en compte à la fois les propriétés volatiles et les propriétés hygroscopiques pour analyser le degré de mélange de l'aérosol. A $D_0=100\text{nm}$, nous avons observé de manière générale un mode hydrophobe (HGF moyen 1.05) et un mode hydrophile (HGF moyen 1.45). Cependant, on note certaines différences en observant les résultats obtenus après la répartition des données en fonction des conditions météorologiques, notamment concernant les masses d'air dont la rétrotrajectoire indique une source océanique. L'influence directe de l'océan atlantique ne peut pas être très importante étant donnée la distance qui existe entre le site de mesure et l'océan, et l'on remarque en effet que les deux modes semblent légèrement plus hydrophobes (HGF 1 moyen $=1.00\pm0.01$ et HGF 2 moyen $=1.29\pm0.02$) (alors que l'aérosol marin est plutôt hygroscopique). Les fractions en nombre de ces modes montrent également un aérosol dont la fraction du mode hydrophobe est plus importante (FN1=34% et FN2=66%) par rapport aux autres types de masse d'air (FN1=21-25% et FN2=79-75%).

Facteur de croissance hygroscopique (HGF) et Fraction en Nombre (FN) D₀=100nm (09h00-15h00) en HTDMA					
Condition synoptique	Vent Local	HGF 1	NF 1 (%)	HGF 2	NF 2 (%)
Continental	Brise de mer	1.04±0.02	25	1.46±0.02	75
Méditerranéen	Brise de mer	1.06±0.07	21	1.46	79
Océanique	Brise de mer	1.00±0.01	34	1.29±0.02	66

Tableau 18 : Tableau récapitulatif des mesures en hygroscopicité en fonction des conditions synoptiques et locales à D₀=100 nm en journée.

Facteur de croissance hygroscopique (HGF) et Fraction en Nombre (FN) D₀=100nm (00h00-06h00) en HTDMA					
Condition synoptique	Vent Local	HGF 1	NF 1 (%)	HGF 2	NF 2 (%)
Continental	Vent nul/Brise de terre	1.06±0.04	40	1.41±0.07	60
Méditerranéen	Vent nul/Brise de terre	1.02±0.01	29	1.46±0.06	71
Océanique	-	-	-	-	-

Tableau 19 : Tableau récapitulatif des mesures en hygroscopicité en fonction des conditions synoptiques et locales à D₀=100 nm la nuit.

La fraction en nombre du mode hydrophobe est la plus faible pour les masses d'air d'origine méditerranéenne (FN1=21-29%). Bien que l'on s'attende à avoir un mode hydrophobe faiblement présent pour les masses d'air méditerranéen, car ce sont celles qui ont passé le moins de temps sur le continent, on observe que celui-ci est tout de même plutôt élevé et témoigne de la modification rapide des masses d'air marin lorsqu'elles sont advectées dans une zone polluée.

Petäjä et al., (2007) ont obtenus des résultats sensiblement différents lors de mesures réalisées dans la région de Marseille en juillet 2002. Pour des particules de diamètre initial D₀=100nm, les mesures d'hygroscopicité qu'ils ont réalisées (RH≈88%) montrent un mode hydrophobe (GF1<1.15) minoritaire (FN1=8%) comparé à un mode hydrophile

($GF_2 \approx 1.5$) majoritaire ($FN_2 = 90\%$). Ces différences viennent vraisemblablement du fait que le site de mesure utilisé en 2002 (Plan d'Aups) se trouve à 25 kilomètres à l'est de la ville de Marseille, dans une région nettement moins urbanisée et industrialisée. Les sources primaires d'aérosols ont donc moins d'influence par rapport à notre site de mesure, situé en plein centre ville de Marseille.

Contrairement au comportement en volatilité, le comportement hygroscopique montre également une forte sensibilité aux conditions locales. On voit en effet que la fraction en nombre du mode hydrophobe est plus importante pour les régimes de brise de terre ($FN_1 = 40\%$ et 29% pour des masses d'air continental et méditerranéen) que pour les régimes de brise de mer ($FN_1 = 25\%$ et 21% pour des masses d'air continental et méditerranéen). Ces variations peuvent avoir pour origine le changement de source entre les conditions de brise de terre (aérosols d'origine continentale, industrielle ou urbaine, généralement hydrophobes) et les conditions de brise de mer (aérosol marin plus hydrophile).

Les particules de diamètre initial $D_0 = 25\text{nm}$ ne montrent pas de variabilité aussi nette que les particules du mode accumulation en fonction des conditions synoptiques. Les particules du mode Aitken étant plus influencées par les conditions locales, car plus influencées par les sources récentes d'aérosols de pollution, elles semblent être plus homogènes que les particules du mode accumulation. On observe pour les masses d'air continental mesurées en journée que le mode hydrophile ($HGF_2 = 1.44 \pm 0.10$) est sensiblement plus hydrophile que les autres types de masse d'air (≈ 1.35). Cette analyse est cependant nuancée par la présence d'une variabilité importante (± 0.10) qu'on ne retrouve pas sur les autres types de masses d'air. Contrairement aux mesures réalisées à $D_0 = 100\text{nm}$, où les masses d'air répertoriées comme océaniques présentaient un mode hydrophobe plus marqué, on remarque que ces masses d'air montrent un mode hydrophobe moins marqué ($HGF_1 = 1.17 \pm 0.02$), comparé aux autres masses d'air ($1.03 < HGF_1 < 1.09$). De plus, nous notons peu de variabilité des fractions en nombre du mode hydrophobe ($50\% < NF_1 < 60\%$) et l'on retrouve des fractions en nombre proches de celle mesurées pour les modes en volatilité (proches de 50%) sauf pour les masses d'air océaniques. Il semble qu'on puisse attribuer le mode hydrophobe au mode réfractaire

observé précédemment sur les particules de cette taille, sauf pour ce cas de figure océanique qui semble plus complexe.

Facteur de croissance hygroscopique (HGF) et Fraction en Nombre (FN) D₀=25nm (09h00-15h00) en HTDMA					
Condition synoptique	Vent Local	HGF 1	NF 1 (%)	HGF 2	NF 2 (%)
Continental	Brise de mer	1.09±0.04	51	1.44±0.10	49
Méditerranéen	Brise de mer	1.03±0.03	60	1.35	40
Océanique	Brise de mer	1.17±0.02	50	1.35±0.02	50

Tableau 20 : Tableau récapitulatif des mesures en hygroscopicité en fonction des conditions synoptiques et locales à D₀=25 nm en journée.

Facteur de croissance hygroscopique (HGF) et Fraction en Nombre (FN) D₀=25nm (00h00-06h00) en HTDMA					
Condition synoptique	Vent Local	HGF 1	NF 1 (%)	HGF 2	NF 2 (%)
Continental	Vent nul/Brise de terre	1.05±0.02	54	1.34±0.03	46
Méditerranéen	Vent nul/Brise de terre	1.06±0.03	58	1.36±0.01	42
Océanique	-	-	-	-	-

Tableau 21 : Tableau récapitulatif des mesures en hygroscopicité en fonction des conditions synoptiques et locales à D₀=25 nm la nuit.

Les résultats présentés par Petäjä et al., (2007) concernant les aérosols de 20nm de taille initiale, sont relativement similaires en ce qui concerne les facteurs de grossissement. Ils ont en effet mesuré un mode hydrophobe possédant une hygroscopicité moyenne proche de 1.1 et un mode hydrophile aux alentours de 1.35. Les fractions en nombres sont cependant sensiblement différentes. Le mode hydrophile qu'ils ont observé présente en effet une fraction en nombre supérieure (≈66%) à nos mesures. Une fois encore, cette différence peut être expliquée par la différence de localisation entre les deux

sites de mesure. En étant éloigné de la ville de Marseille, et des sources primaires que sont la circulation et l'industrie, le site de mesure de Plan d'Aups peut enregistrer des aérosols qui ont eut le temps de "vieillir", de voir leur hygroscopicité augmenter par la condensation de vapeur de composé organiques et/ou inorganiques. La station de mesure mise en place lors de la campagne FORMES étant placée au milieu du paysage urbain de Marseille, les aérosols mesurés par cette station sont donc plus influencés par les sources primaires, relativement hydrophobes.

Concernant les mesures en hygroscopicité, nous pouvons conclure que nous observons des différences entre les mesures diurnes et nocturnes (brises de mer/ brises de terre) seulement pour les aérosols du mode accumulation, qui contiennent une fraction hydrophobe la nuit et plus hygroscopique le jour. En moyenne nous avons noté pour les aérosols mesurés à $D_0=100\text{nm}$ que les masses d'air méditerranéen semblent présenter une fraction du mode hygroscopique plus importante que dans les autres masses d'air, ce qui pourrait traduire une plus grande quantité de sel dans la composition chimique des aérosols. Les masses d'air classées comme "Océaniques", bien que n'étant pas influencées de manière importante par l'océan étant donné la distance importante, présentent cependant certaines différences. A $D_0=100\text{nm}$, on observe des modes légèrement plus hydrophobes ($HGF1=1.00\pm0.01$ et $HGF2=1.29\pm0.02$) pour ces masses d'air, comparés à ceux observés pour les autres types de masse d'air et dont la fraction d'aérosol hydrophobe est également plus importante que dans les autres types de masse d'air. Une hypothèse concernant ce mode hydrophobe consiste à dire que les masses d'air que nous avons classées comme océanique sont caractérisées par un vent de tramontane, qui aurait tendance à transporter des aérosols depuis des longues distances à des concentrations plus faibles, et donc a relativement mettre en exergue les aérosols de pollution locale. Cependant, les données fournies par le SMPS ne nous permettent pas de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse car les concentrations observées lors de ces périodes ne présentent pas de baisse significative.

Les Figures 29 et 30 présentent les principales caractéristiques de l'hygroscopicité des masses d'air étudiées lors de cette campagne.

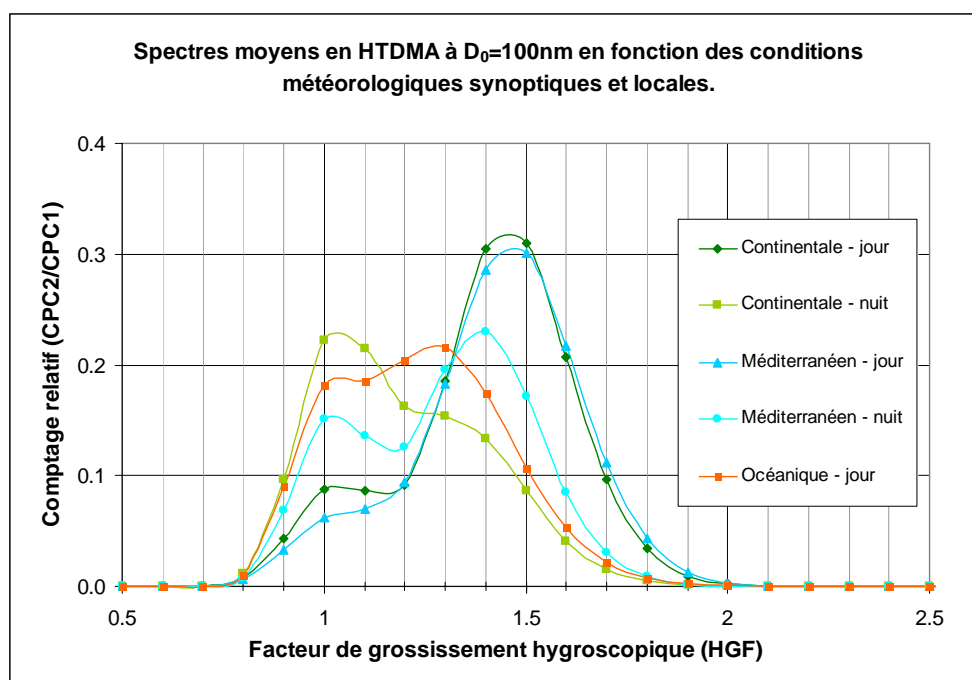


Figure 29 : Spectre moyen en hygroscopicité en fonction des différentes conditions météorologiques à $D_0 = 100\text{nm}$.

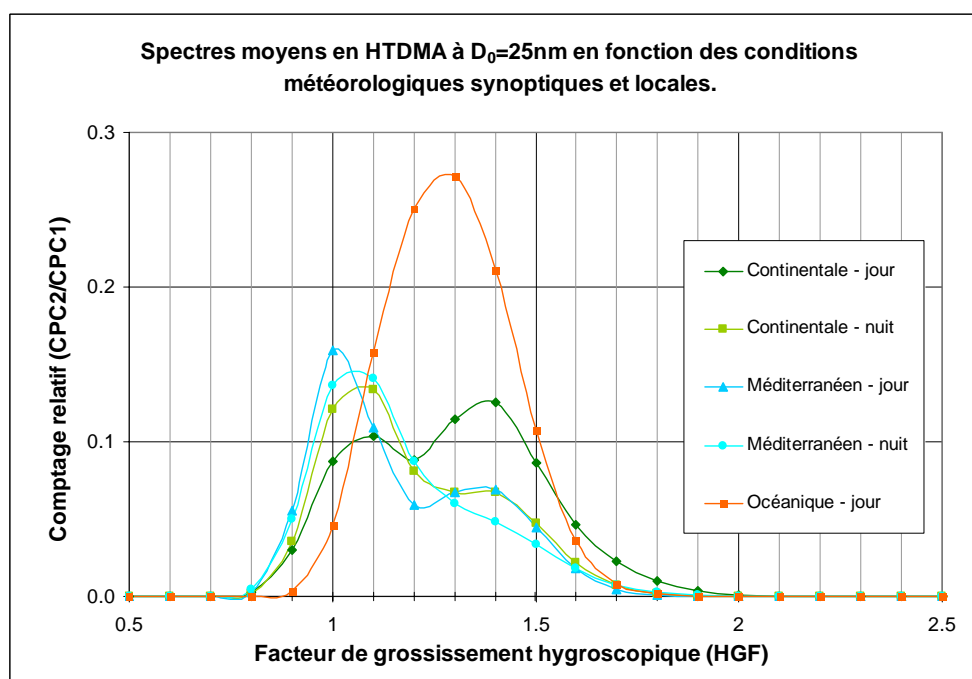


Figure 30 : Spectre moyen en hygroscopicité en fonction des différentes conditions météorologiques à $D_0 = 25\text{nm}$.

4.1.1.7. Impact de la résolution temporelle sur l'analyse des résultats

Jusqu'à présent, nous avons travaillé avec des moyennes sur des périodes de 06h00. Nous allons maintenant présenter quelques exemples de résultats journaliers sur des épisodes bien spécifiques pour vérifier si une meilleure résolution temporelle nous permet d'améliorer l'interprétation que nous pouvons faire des résultats. Grâce à cela, nous pouvons mettre de côté les conditions synoptiques pour nous concentrer plus sur les conditions locales.

Dans le cas du 03 juillet par exemple, la Figure 31 montre clairement le changement qui s'opère au niveau de l'hygroscopicité de l'aérosol. Le mode hydrophobe (mode1) reste relativement constant tout au long de la journée mais le mode hydrophile varie. Entre 00h00 et 12h00, la valeur de ce mode varie entre 1.45 et 1.58. Sa fraction en nombre varie entre 50% et 100% avec une valeur moyenne située aux alentours de 75%. La seconde partie de journée voit ce mode diminuer en valeur ($1.25 < GF < 1.45$) ainsi qu'en intensité ($18\% < FN2 < 100\%$) avec une moyenne aux alentours de 50%. Le cas du 03 juillet est particulier dans le sens où le vent local vient du sud est (assimilé brise de mer) pendant la nuit. Nous nous attendons donc en effet à observer un aérosol plus hygroscopique. Pendant la seconde moitié de journée, le vent vient du nord ouest (assimilé brise de terre). Nous nous attendons alors à observer une diminution de l'hygroscopicité. On perçoit nettement le changement d'hygroscopicité qui a lieu à partir de 12h00. En ajoutant les fractions massiques, obtenues par les mesures chimiques de l'AMS (Aerosol Mass Spectrometer), des composés NO_3 , SO_4 et NH_4 , que nous avons considérés comme hygroscopiques, nous observons que les courbes suivent bien la même tendance. Cela veut donc dire que le mode hydrophile de l'aérosol est principalement composé de NO_3 , SO_4 et NH_4 car nous observons une hygroscopicité plus importante.

Nous arrivons ainsi à relier l'hygroscopicité des particules, les conditions locales de vent, et la chimie de l'aérosol.

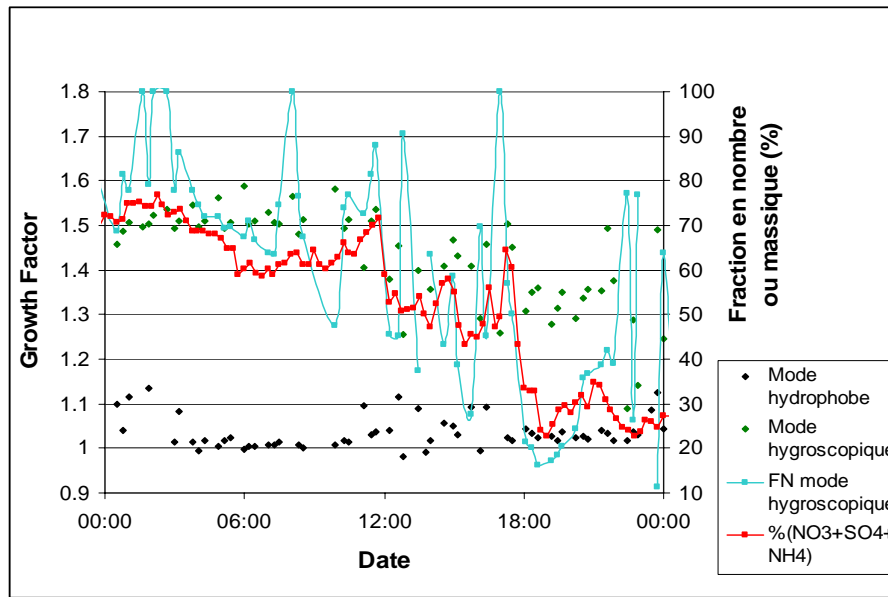


Figure 31 : Evolution temporelle de la fraction massique de certains composés hygroscopiques, du mode hygroscopique et de la fraction en nombre du mode hygroscopique à $D_0=100\text{nm}$ le 03/07/08.

Dans le cas de la période du 1^{er} au 3 juillet, présentée sur la Figure 32, nous avons représentés les mêmes données. A savoir, les modes hydrophobes et hydrophiles, la fraction en nombre du monde hydrophile ainsi que la somme des fractions massiques des composés NO_3 , SO_4 et NH_4 , pour les particules de 25nm . Si nous ne pouvons pas établir de lien entre la chimie et l'hygroscopicité (la chimie moyenne de l'aérosol étant généralement plus déterminée par les grosses particules que les petites), nous pouvons tout de même remarquer que la fraction en nombre du mode hygroscopique semble diminuer en début de matinée pour augmenter à nouveau en fin de soirée. Ce cycle semble se répéter sur les deux jours présentés sur ce graphique. Il semble donc qu'on puisse observer un cycle journalier quant à l'importance du mode hygroscopique. Entre minuit et 02h00, la fraction en nombre est très élevée ($55\% < \text{FN} < 85\%$). Elle baisse pour atteindre des valeurs très faibles ($10\% < \text{FN} < 30\%$) voir nulles (absence de mode hydrophile) entre 09h00 et 18h00. Cela pourrait traduire une forte production de petites particules relativement hydrophobes au cours de la journée, qui pourrait être liée à l'augmentation du trafic routier pendant cette période.

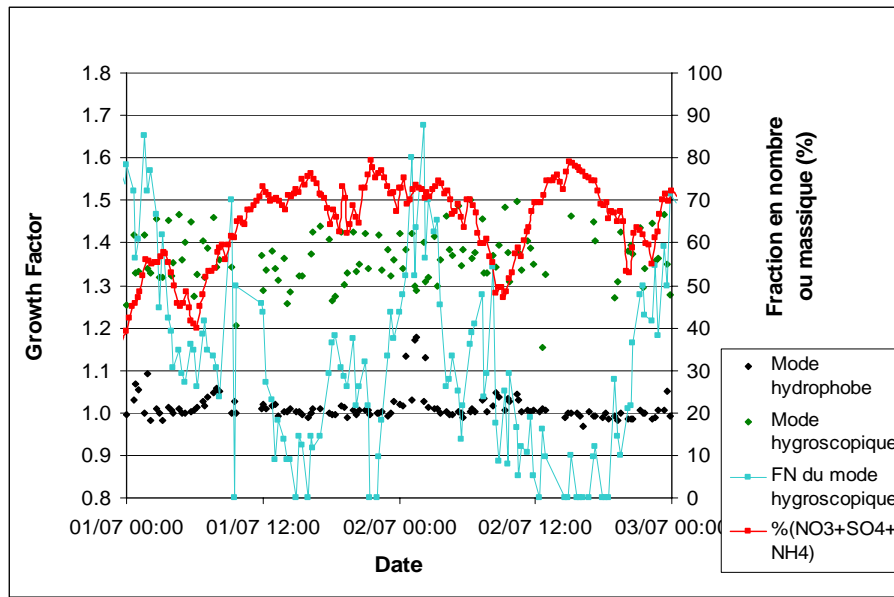


Figure 32 : Evolution temporelle de la fraction massique de certains composés hygroscopiques, du mode hygroscopique et de la fraction en nombre du mode hygroscopique à $D_0=25\text{nm}$ entre le 01/07/08 et le 03/07/08.

La résolution du VHTDMA ($\approx 10\text{minutes}$) permet, comme nous venons de le voir, d'analyser avec plus de précision les résultats enregistrés. Néanmoins, les conditions locales et synoptiques sont souvent assez stables sur plusieurs heures pour nous permettre de moyenner ces résultats. C'est en analysant les conditions de vent local que nous avons décidé de choisir deux périodes (00h00-06h00 et 09h00-15h00) particulièrement récurrentes et assez bien marquées au cours de la campagne. Il est évident que la réalisation de moyennes nous fait perdre un certain nombre d'informations (pics localisés par exemple) mais cela nous permet d'obtenir des valeurs moyennes plus facilement exploitables car plus générales.

4.1.1.8. Conclusions

Nous avons présenté et détaillé les résultats obtenus lors des mesures en volatilité ainsi qu'en hygroscopicité réalisées lors de la campagne FORMES au centre ville de Marseille. En volatilité, nous avons observé deux modes. Le premier est légèrement volatil (VGF1 moyen = 0.91 à $D_0=100$ et 0.82 à $D_0=25\text{nm}$) et le second est réfractaire (VGF2 moyen = 0.99 à $D_0=100$ et 0.93 à $D_0=25\text{nm}$). La fraction en nombre du mode légèrement volatil est en moyenne majoritaire, comparée à celle du mode réfractaire. Le

mode réfractaire est observé principalement dans les masses d'air océanique. En ce qui concerne les mesures en hygroscopicité, on mesure également deux modes aux comportements hygroscopiques bien distincts (un mode hydrophobe ($1.00 < \text{HGF1} < 1.17$ selon les conditions synoptiques) et un mode beaucoup plus hydrophile ($1.29 < \text{HGF2} < 1.46$)). On peut en déduire que la population d'aérosols qui a été étudiée lors de cette campagne se trouve dans un état de mélange externe. Cette population de particules est constituée de plusieurs sous populations de compositions chimiques, et donc de propriétés hygroscopiques différentes. Le mode hydrophile domine la population d'aérosols du mode accumulation alors que le mode hydrophobe, vraisemblablement des suies de combustion, domine le mode Aitken. Cette observation est en accord avec le fait que le mode Aitken est plus influencé par les sources immédiates alors que le mode accumulation est plus représentatif d'aérosols plus âgés (Tunved et al., 2005). Les masses d'air méditerranéen contiennent la fraction la moins élevée d'aérosol hydrophobe dans le mode accumulation, alors que dans les masses d'air océanique, cette fraction est maximum. En comparant nos mesures avec les résultats obtenus par les mesures chimiques, nous avons réussi à mettre en évidence le lien qui existe entre la composition chimique des particules et leur comportement hygroscopique.

4.1.2. Comportement des l'aérosol en zone source en hiver

Dans le cadre de la campagne FORMES, la seconde partie de la campagne consistait, après les mesures effectuées en été dans une grande zone urbaine (Marseille), à réaliser une campagne similaire lors de conditions hivernales. La ville de Grenoble, qui possède un climat particulièrement froid en hiver, et qui, de par sa situation géographique (relativement enclavée au fond d'une ancienne vallée glaciaire), est régulièrement confrontée à des épisodes de pollution, a été choisie pour accueillir cette seconde campagne. Celle-ci s'est déroulée dans le quartier de la Ville Neuve à Grenoble, à proximité du site de mesure "Les Frênes" de l'ASCOPARG (ASsociation pour le COntôle et la Préservation de l'Air en Région Grenobloise) du 14 au 29 janvier 2009.

La Figure 33 montre l'évolution temporelle de la concentration particulaire (PM₁₀ et PM_{2.5}) avant et pendant la campagne de mesure. On observe clairement que la première

semaine de campagne est caractérisée par une concentration relativement élevée (Concentration moyenne $\approx 50\mu\text{g}/\text{m}^3$).

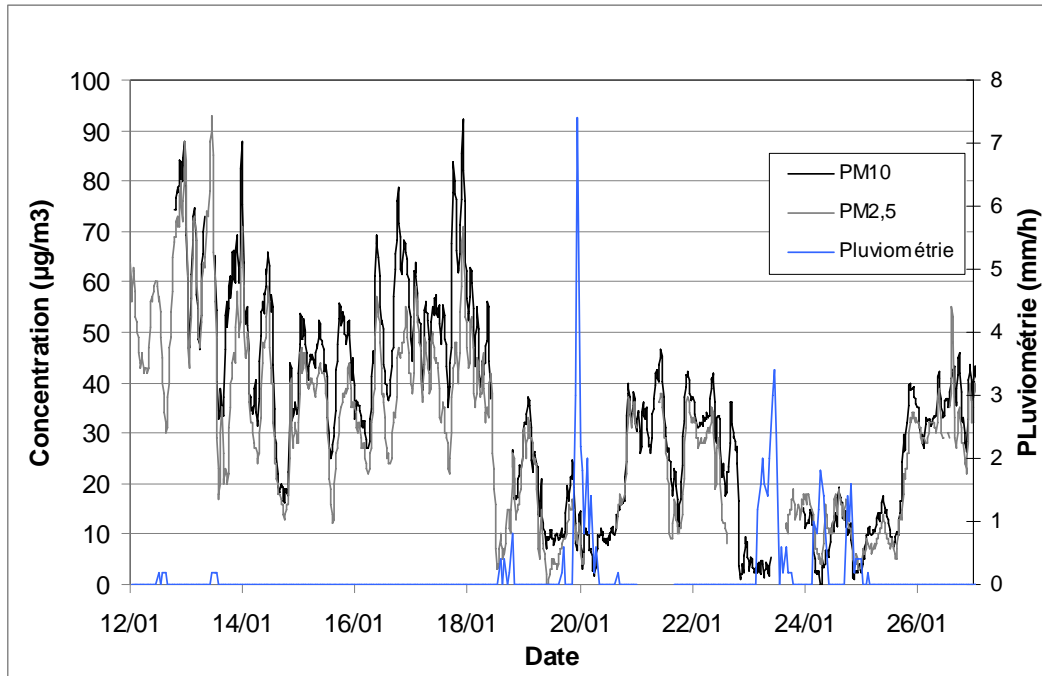


Figure 33: Evolution des concentrations particulaires (PM10 et PM2.5) et de la pluviométrie lors de la campagne FORMES à Grenoble en janvier 2009.

Ces concentrations relativement élevées semblent cohérentes avec les résultats des mesures de concentration particulaires en milieu urbain issus de la littérature (Röösli et al., (2001); Van Dingenen et al., (2004)). D'après Röösli et al., 2001, la différence de concentration en PM10 entre les sites urbains et ruraux est plus grande pendant la saison froide que pendant la saison chaude. Ceci est principalement dû à la présence d'une couche d'inversion plus basse l'hiver, ayant pour résultat des concentrations plus élevées en nitrate, en ammonium et en matière organique dans les villes pendant la saison froide.

Au cours du 18 janvier, la concentration chute rapidement lors d'un épisode pluvieux. Au cours de la semaine suivante, on observe quatre autres épisodes pluvieux plus ou moins importants et on remarque facilement que ces épisodes sont souvent accompagnés d'une baisse significative de la concentration particulaire. La concentration moyenne est de l'ordre de $20\mu\text{g}/\text{m}^3$, soit une baisse d'environ 50%. La principale différence entre les deux sites étudiés est liée à la photochimie. En effet, les mesures réalisées à Grenoble en

hiver ont bénéficiées d'un ensoleillement moindre (en durée comme en intensité) ainsi qu'une couverture nuageuse (accompagnée de pluie), plus importante. Ces conditions ont donc forcément joué un rôle limitant sur la photochimie des composés présents dans l'atmosphère. En diminuant le rôle de la photochimie, les mesures réalisées à Grenoble doivent nous permettre de caractériser plus précisément le comportement physico-chimie, et leurs évolutions temporelles, des différentes sources d'aérosols. Les mesures étant réalisées dans une zone urbanisée en hiver, nous nous attendons donc à obtenir un signal fort de la part des sources d'aérosol primaire (trafic automobile et combustion liée au chauffage domestique). La situation géographique du site de mesure, détaillée dans le paragraphe suivant, contribue également à limiter le phénomène de transport des aérosols. On s'attend alors à ne voir qu'une faible contribution des aérosols secondaires.

Malheureusement, les conditions météorologiques ainsi que plusieurs pannes sur le VHTDMA ne nous ont pas permis d'obtenir une base de données complète et importante. Ces différents problèmes ne nous ont laissé que peu de marge de manœuvre afin d'obtenir un minimum de données valables.

Durant cette campagne, il a plu à plusieurs reprises, ce qui a eut pour effet de lessiver l'atmosphère. Ce lessivage peut être très intéressant car il nous permet d'obtenir des informations sur l'aérosol étudié. En effet, lors du lessivage (ou juste après) de l'atmosphère, on suppose que les aérosols étudiés viennent d'être produits. On peut ainsi déterminer précisément les sources locales. Cependant, une faible concentration de particules peut être un inconvénient lors d'une campagne de mesure dans le cas où cette concentration serait inférieure aux limites de détection des appareils.

De plus, nous avons subis plusieurs pannes sur le système VHTDMA. Le second DMA a accumulé de l'humidité par condensation. Nous n'avons pas réussi à l'assécher convenablement et il a fallu démonter une partie du système pour y accéder manuellement, ce qui a pris du temps. Cet excès d'humidité à l'intérieur du DMA a généré des problèmes avec les alimentations haute tension qui contrôlent le courant appliqué au DMA. Des arcs électriques se sont produits, ce qui a faussé les mesures et empêché de travailler dans des conditions stables à 90% d'humidité. Ces problèmes nous ont empêché d'obtenir des données valides lors de la première semaine.

Au cours de la seconde semaine, nous avons dû faire face à d'autres problèmes. Plusieurs coupures de courant ont eut lieu. L'un des compteurs de particule du VHTDMA ainsi qu'une sonde d'humidité sont tombés en panne. Cela a considérablement restreint le volume de données obtenu. Au final, nous pouvons estimer que seules les journées du 21 et 22 janvier présentent des résultats fiables.

4.1.2.1. Description de la campagne

-Localisation du site de mesure

La campagne de terrain à Grenoble s'est déroulée du 14 au 29 Janvier sur le site ASCOPARG «Les Frênes». Localisé au cœur de l'agglomération Grenobloise, à proximité de plusieurs barres d'immeuble et d'une école maternelle, ce site est soumis à une large gamme de sources de pollution primaire.

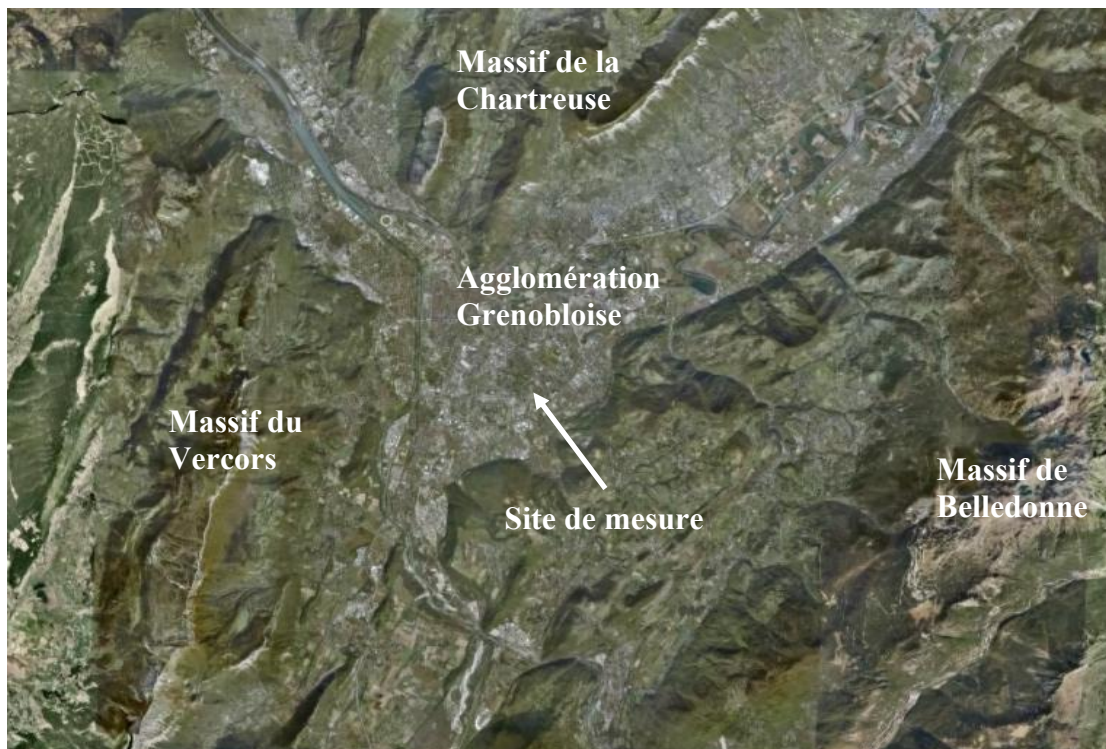


Figure 34 : Localisation du site de mesure à l'échelle de l'agglomération.

La Figure 34 présente la position du site de mesure à l'échelle de l'agglomération. Cette figure montre clairement que l'agglomération Grenobloise est relativement enclavée

par rapport aux reliefs environnants. En effet, cette ville se situe dans une ancienne vallée glaciaire et est entourée par plusieurs massifs d'altitudes relativement élevées (Vercors (≈ 2300 mètres) à l'ouest, Chartreuse (≈ 2000 mètres) au nord et Belledonne (≈ 2900 mètres) à l'est). Cette disposition tend à isoler la ville par rapport aux sources d'aérosol plus éloignées, notamment en hiver lorsque les conditions météorologiques sont favorables pour la mise en place d'une inversion de température. Les aérosols, dont les sources sont donc locales, vont avoir tendance à s'accumuler au dessus de l'agglomération, provoquant à terme des épisodes de pollution.

-Instrumentation

Laboratoires	Mesures	Matériel
LCME	-HAP, acides carboxylique, alcanes, levoglucosan... -Artefact de prélèvement	-Préleveur HiVOL -Préleveur + Dénudeur
LGGE	-EC/OC, WSOC, HULIS, ions majeurs -Granulométrie EC/OC -Espèces ioniques majeures, Métaux	-Préleveur HiVOL -Impacteur 13 étages -Préleveur LowVOL
ASCOPARG	-Masse -O ₃ , NO _x , SO ₂ , CO -COV	-TEOM+TEOM FDMS -Analyseurs réseaux -Canister
LSCE	-WSOC en ligne -EC/OC en ligne	-PILS-TOC -Field EC-OC
INERIS	-Granulométrie	-SMPS+APS
LaMP	-Hygroscopicité	-VHTDMA
IRCE	-Chimie	-AMS
LCP-IRA	-COV en ligne -Granulométrie -Analyse fonctionnelle	-PTR-MS -SMPS -Préleveur HiVOL

Tableau 22 : Récapitulatif des équipes et de l'instrumentation présentes lors de la campagne FORMES à Marseille.

Le Tableau 22 présente le récapitulatif des différentes équipes scientifiques et de l'instrumentation qui étaient présentes sur le site de mesure lors de la campagne FORMES à Grenoble. L'instrumentation est la même que celle utilisées lors de la première campagne à Marseille. L'ensemble des mesures réalisées couvre une grande partie des différentes propriétés physiques (masse, taille...) et chimiques (analyse fonctionnelle, fraction soluble, fraction carbonée...) de l'aérosol. Durant cette campagne, la majorité des instruments était placée à l'intérieur d'un camion (Mobiléo) spécialement aménagé par l'ASCOPARG pour ce genre de campagne multi instrumentée. Cette station mobile, climatisée et sécurisée, regroupait la majorité des instruments chargés d'analyser l'air à l'aide de plusieurs têtes de prélèvement.

4.1.2.2. Propriétés hygroscopiques et thermiques des particules

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus lors de la première campagne FORMES à Marseille, nous avons effectuées nos mesures dans des conditions similaires. Les diamètres des particules que nous avons analysées étaient de $D_0=25\text{nm}$ (mode Aitken) et 100nm (mode accumulation). L'humidité relative dans le système d'humidification est fixée à 90%RH. Seule la température de volatilisation est sensiblement différente. Alors qu'elle était d'environ 120°C à Marseille, elle est de l'ordre de 150°C lors de la campagne de Grenoble.

Nous présenterons tout d'abord les résultats obtenus en volatilité afin d'étudier le comportement thermique des aérosols au cours des 21 et 22 janvier 2009. Nous décrirons ensuite les résultats des mesures réalisées en hygroscopicité.

Tableau récapitulatif des mesures réalisées en volatilité à $D_0=100\text{nm}$ et 25nm, à 150°C.				
D_0	VGF 1	FN1	VGF 2	FN2
100nm	0.57-0.77	25%-85%	0.92-1.01	15%-75%
25nm	0.49-0.76	10%-100%	0.83-1.10	0%-90%

Tableau 23 : Tableau récapitulatif des mesures de volatilité à $D_0=100\text{nm}$ et 25nm lors de la campagne FORMES Grenoble.

Le Tableau 23 présente les résultats en volatilité à $D_0=25\text{nm}$ et 100nm ainsi que la fraction en nombre du mode volatil (FN1). Ces résultats montrent clairement la présence de deux modes bien distincts : un premier mode assez volatil et un mode relativement réfractaire.

A $D_0=25\text{nm}$, on observe un premier mode relativement volatil ($0.49 < \text{VGF1} < 0.76$) dont la moyenne se situe autour de $\text{VGF1} \approx 0.58 \pm 0.05$. Le second mode est plus réfractaire ($0.83 < \text{VGF2} < 1.10$), avec une moyenne de l'ordre de $\text{VGF2} \approx 0.96 \pm 0.04$. On note que certaines valeurs sont supérieures à 1.00, ce qui est en contradiction avec le phénomène de volatilisation qui tend à faire diminuer la taille des particules. Ces valeurs sont donc certainement liées aux différentes sources d'erreur et d'incertitudes liées au système de mesure (DMA), d'analyse (programme de reconstruction des modes). Elles sont d'ailleurs principalement présentes à $D_0=25\text{nm}$, là où une erreur de 1 ou 2 nm entraîne une erreur importante (5 à 10%) sur le facteur de grossissement. A $D_0=100\text{nm}$, le comportement des particules est similaire. On note la présence d'un mode volatil ($0.57 < \text{VGF1} < 0.77$) avec une moyenne située vers $\text{VGF1} \approx 0.64 \pm 0.04$. Le second mode est lui aussi réfractaire ($0.92 < \text{VGF2} < 1.01$), moyenné vers $\text{VGF2} \approx 0.97 \pm 0.02$.

En ce qui concerne les fractions en nombre des différents modes, on note une grande variabilité de celles-ci, que ce soit à 25nm ou à 100nm . Il semble cependant que le mode volatil soit le plus important. En effet, la fraction en nombre moyenne du mode volatil se situe autour de $\text{FN1} \approx 73\% \pm 17\%$ pour $D_0=25\text{nm}$ et $\text{FN1} \approx 68\% \pm 13\%$ pour $D_0=100\text{nm}$.

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus pendant la campagne FORMES à Marseille, on peut noter plusieurs différences assez importantes. On remarque tout d'abord la présence de deux modes bien distincts lors de cette campagne, alors que l'on en observait généralement qu'un seul lors de la campagne de Marseille, notamment à $D_0=100\text{nm}$. Cela semble traduire la présence de sources différentes de l'aérosol, aux comportements thermiques différents. On note ensuite que les facteurs de grossissement mesurés sont plus faibles lors des mesures effectuées à Grenoble ($\text{VGF1} \approx 0.58 \pm 0.05$ et $\text{VGF1} \approx 0.64 \pm 0.04$ pour $D_0=25\text{nm}$ et 100nm , respectivement) que lors des mesures réalisées à Marseille ($\text{VGF1} \approx 0.91 \pm 0.03$ et $\text{VGF1} \approx 0.82 \pm 0.07$ pour $D_0=25\text{nm}$ et 100nm , respectivement) ce qui caractérise un aérosol plus volatil, même s'il faut rester prudent

puisque la température de volatilisation est ici de 150°C au lieu de 120°C à Marseille. Enfin, nous constatons également que l'aérosol est plus volatil, car on observe qu'une fraction plus importante de l'aérosol fait partie d'un mode relativement volatile. Les fractions en nombre du mode volatil à $D_0=25\text{nm}$ sont relativement semblables entre Grenoble (FN1 moyen $\approx 73\% \pm 17\%$) et Marseille (FN1 moyen $\approx 75\% \pm 34\%$), malgré une plus grande variabilité pour les mesures de Marseille.

Ces différences peuvent s'expliquer en partie grâce à la différence de température ($\Delta T \approx 30^\circ\text{C}$) du système volatilisation entre les deux campagnes. La différence de composition chimique peut également entrer en jeu en faisant varier le comportement thermique de l'aérosol. Le Tableau 24 présente les résultats des mesures chimiques obtenues par l'AMS lors des campagnes de Marseille et de Grenoble. Il montre clairement les différences qui existent entre ces deux campagnes, notamment en ce qui concerne les composés organiques et le NO_3 (dont les fractions sont plus importantes à Grenoble) et SO_4 (plus important à Marseille). Ces différences sont à même d'expliquer les différences observées au niveau du comportement thermique des aérosols.

	% BC	% Orga	% NO_3	% SO_4	% NH_4	% Cl	%(NO_3 + SO_4 + NH_4)	%(BC+ Orga)
Marseille	17.2 \pm 8.3	37.7 \pm 10.6	3.0 \pm 1.6	31.3 \pm 13.0	10.5 \pm 3.0	0.2 \pm 0.3	44.9 \pm 15.4	54.9 \pm 15.3
Grenoble	13.2 \pm 7.2	53.1 \pm 9.9	19.3 \pm 6.0	5.4 \pm 2.3	6.9 \pm 2.1	0.9 \pm 0.8	31.6 \pm 8.6	66.2 \pm 8.4

Tableau 24 : Comparaison des différentes fractions massiques des principaux composés chimiques mesurés par l'AMS entre les campagnes de Marseille et de Grenoble.

De manière plus approfondie, les données des analyses thermiques présentent quelques variations au cours des deux jours. À 25nm, la volatilité de chaque mode diffère peu entre la nuit (de 00h00 à 06h00 : VGF1=0.60 \pm 0.04 et VGF2=0.99 \pm 0.05) et la journée (de 09h00 à 15h00 : VGF1=0.59 \pm 0.05 et VGF2=0.94 \pm 0.05). Toutefois, la fraction en nombre du mode volatil diminue entre ces deux périodes (FN1 $\approx 89\% \pm 9\%$ la nuit et FN1 $\approx 62\% \pm 20\%$ la journée). Il semblerait donc qu'au cours de la journée, la production de nouvelles particules, relativement fines et réfractaires, fasse diminuer la contribution du mode volatil. Cette hypothèse est confirmée par les données du SMPS qui montrent une augmentation du nombre de petites particules (de 15nm-35nm) entre 06h30 et 18h30.

A 100nm, on observe moins de différences entre les mesures de nuit (de 00h00 à 06h00 : $VGF1=0.62\pm0.01$ et $VGF2=0.95\pm0.01$) et celles de jour (de 09h00 à 15h00 : $VGF1=0.67\pm0.03$ et $VGF2=0.98\pm0.01$). La fraction en nombre du mode volatil ne diminue que légèrement entre ces deux périodes ($FN1\approx74\%\pm6\%$ la nuit et $FN1\approx66\%\pm17\%$ la journée). Les particules du mode accumulation sont moins influencées par les sources locales, et plus représentatives du transport longue distance. Elles sont donc moins sensibles aux conditions locales ainsi qu'à la variabilité jour/nuit.

Avant de présenter les propriétés hygroscopiques, il est important de signaler que suite au dysfonctionnement d'une sonde d'humidité qui sert de régulateur de la quantité d'eau injectée à l'intérieur du système, ces mesures ne se sont pas déroulées à l'humidité habituellement choisie, c'est-à-dire $RH=90\%$. Alors que le système indiquait ne pas arriver à l'humidité choisie et stagner aux alentours de $RH=88\%$ au maximum, un calibrage au sulfate d'ammonium nous a montré que l'humidité réelle dans le système avoisinait les 95% d'humidité. La Figure 35 présente l'écart entre les mesures effectuées avec du sulfate d'ammonium et les valeurs théoriques.

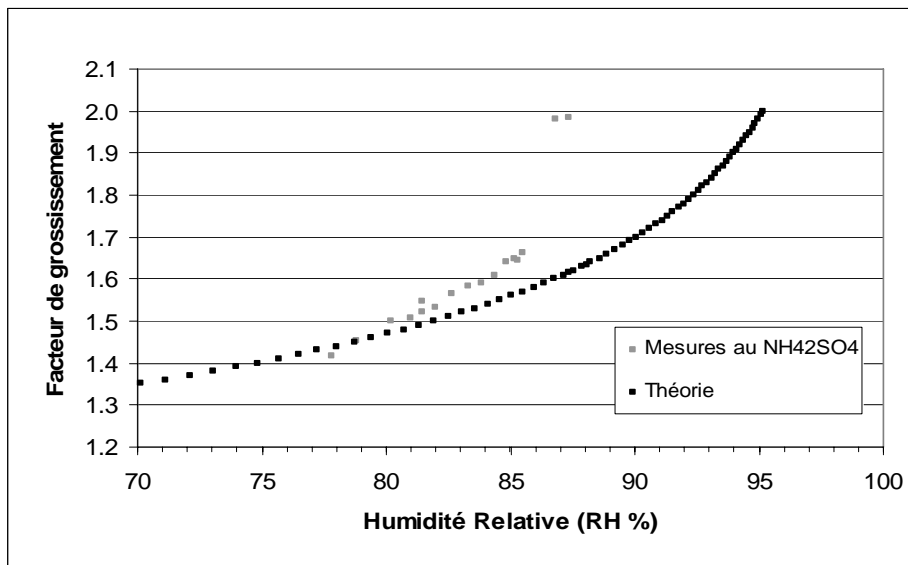


Figure 35 : Calibrations au sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Mise en évidence du problème au niveau d'une sonde d'humidité.

On observe clairement qu'un décalage très important apparaît à partir de 80% d'humidité. Ce décalage atteint plus de 7% lorsque la sonde nous indique 87% d'humidité

alors que les mesures correspondent à des humidités relatives proches de 95%. Afin de comparer ces résultats avec ceux obtenus lors de la campagne de Marseille, nous devons appliquer une correction pour revenir à une humidité relative de 90%. La correction du facteur de grossissement de l'ordre de $\Delta GF = -0.28$ à 100nm et $\Delta GF = -0.17$ à 25nm lorsque l'on passe de 95%RH à 90%RH pour du sulfate d'ammonium. Nous appliquerons ces corrections uniquement pour le mode le plus hygroscopique, HGF2. Les résultats de nos mesures réalisées en hygroscopicité sont présentés dans le Tableau 25. Pour 100nm et 25nm, les valeurs du facteur de grossissement ont été corrigées par les facteurs calculés auparavant, afin d'estimer des facteurs de grossissement à une humidité relative de 90%.

Tableau récapitulatif des mesures réalisées en hygroscopicité à $D_0=100\text{nm}$ et 25nm, à 90% d'humidité.				
D_0	HGF 1	FN1	HGF 2	FN2
100nm	1.01-1.18	0%-100%	1.07-1.68	0%-100%
25nm	1.01-1.29	11%-100%	1.00-1.53	0%-89%

Tableau 25 : Tableau récapitulatif des mesures de hygroscopicité à $D_0=100\text{nm}$ et 25nm lors de la campagne FORMES Grenoble.

A $D_0=100\text{nm}$, on observe un premier mode relativement hydrophobe ($1.01 < \text{HGF1} < 1.18$) dont la moyenne se situe autour de $\text{HGF1} \approx 1.06 \pm 0.04$. Le second mode est plus hygroscopique ($1.07 < \text{HGF2} < 1.68$), avec une moyenne de l'ordre de $\text{HGF2} \approx 1.38 \pm 0.15$. A $D_0=25\text{nm}$, le comportement des particules est similaire avec la présence d'un mode hydrophobe ($1.01 < \text{HGF1} < 1.29$) avec une moyenne située vers $\text{HGF1} \approx 1.10 \pm 0.06$. Le second mode est lui plus hygroscopique ($1.00 < \text{HGF2} < 1.53$), moyenné vers $\text{HGF2} \approx 1.27 \pm 0.13$. La faible limite basse des facteurs de grossissement des modes hygroscopique (1.07 à 100nm et 1.00 à 25nm) provient de la correction que nous avons appliquée.

En ce qui concerne les fractions en nombre des différents modes, on note comme pour les résultats obtenus en volatilité une grande variabilité, que ce soit à 25nm ou à 100nm. Il semble cependant que le mode hydrophobe soit prédominant à 25nm car la fraction en nombre moyenne se situe vers $\text{FN1} \approx 60\% \pm 26\%$. A l'inverse, le mode hydrophile semble

être prépondérant à 100nm car la fraction en nombre moyenne est de l'ordre de $FN2 \approx 68\% \pm 23\%$. Cette observation est similaire à celle faite à Marseille.

Concernant la variabilité de ces résultats au cours des deux journées étudiées, elle est relativement faible. A 100nm, il y a en effet peu de différences entre les mesures réalisées de nuit ($HGF1=1.08 \pm 0.04$ et $HGF2=1.42 \pm 0.12$) et celles obtenues pendant la journée ($HGF1=1.06 \pm 0.04$ et $HGF2=1.46 \pm 0.16$). A 25nm, on observe une différence uniquement pour le mode hygroscopique ($HGF1=1.12 \pm 0.08$ et $HGF2=1.35 \pm 0.09$ pendant la nuit et $HGF1=1.11 \pm 0.06$ et $HGF2=1.22 \pm 0.15$ pendant le jour). Les fractions en nombre présentent une variabilité journalière plus marquée. En effet, systématiquement, les fractions en nombres du mode hygroscopique ($FN2$) ont tendance à diminuer entre les mesures réalisées la nuit ($FN2 \approx 79\% \pm 8\%$ à 100nm et $FN2 \approx 54\% \pm 18\%$ à 25nm) et celles réalisées le jour ($FN2 \approx 62\% \pm 27\%$ à 100nm et $FN2 \approx 41\% \pm 26\%$ à 25nm).

D'un point de vue hygroscopique, l'aérosol étudié à Grenoble lors de la campagne FORMES présente deux modes aux comportements distincts. Le premier mode est relativement hydrophobe et prédominant pendant la journée. Le second mode est plus hygroscopique. Les résultats que nous avons présentés ici, à la fois en hygroscopicité mais également en volatilité, montrent que l'aérosol se situe dans un état de mélange externe. De manière générale, cet aérosol semble être défini principalement par des sources locales qui ont tendance à émettre des particules relativement hydrophobes et réfractaires (assimilables à des suies), notamment au cours de la journée.

4.1.3. Comparaisons entre les mesures réalisées à Marseille et les résultats obtenus à Grenoble

Nous allons maintenant comparer les résultats obtenus en volatilité et en hygroscopicité au cours des deux campagnes FORMES. L'objectif de cette comparaison est de pouvoir mettre en évidence les propriétés hygroscopiques des aérosols étudiés en milieu urbain. Le Tableau 26 présente les résultats obtenus lors des mesures thermiques et hygroscopiques réalisées pendant ces deux campagnes. Associé aux résultats des analyses chimiques obtenus par l'AMS et présentés dans le Tableau 24, il nous permet de comparer ces deux campagnes.

		Marseille (Eté 2008)			Grenoble (Hiver 2009)		
		GF1	FN1	GF2	GF1	FN1	GF2
Volatilité à 100 nm	Moy.	0.91	97%	0.99	0.64	68%	0.97
	Jour	0.90	97%	1.00	0.67	66%	0.98
	Nuit	0.91	100%	-	0.62	74%	0.95
Volatilité à 25 nm	Moy.	0.82	75%	0.93	0.58	73%	0.96
	Jour	0.82	73%	0.93	0.59	62%	0.94
	Nuit	0.81	78%	0.94	0.60	89%	0.99
Hygroscopicité à 100 nm	Moy.	1.05	38%	1.45	1.06	32%	1.38
	Jour	1.06	27%	1.45	1.08	38%	1.46
	Nuit	1.06	37%	1.45	1.08	21%	1.42
Hygroscopicité à 25 nm	Moy.	1.05	63%	1.35	1.10	60%	1.27
	Jour	1.07	67%	1.37	1.11	59%	1.22
	Nuit	1.05	63%	1.35	1.12	46%	1.35

Tableau 26 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus en volatilité et en hygroscopicité au cours des campagnes FORMES Marseille et Grenoble.

En ce qui concerne le caractère thermique des particules, on note une différence tout d'abord au niveau des facteurs de grossissement. En effet, on voit que le premier mode, volatil, est nettement plus marqué à Grenoble ($0.62 < \text{HGF1} < 0.64$) qu'à Marseille ($0.90 < \text{HGF1} < 0.91$). Au contraire, le second mode, plus réfractaire, semble relativement similaire si l'on compare les deux campagnes. Mais la différence est plus importante lorsque l'on compare les fractions en nombre de ces différents modes. On observe en effet que le mode volatil est plus important à Marseille ($73\% < \text{FN1} < 100\%$) qu'à Grenoble ($62\% < \text{FN1} < 89\%$). Cela semble indiquer que les mesures réalisées à Grenoble sont plus sensibles à la production de particules réfractaires, et donc aux sources locales.

Les résultats en hygroscopicité présentent également quelques points de différence, notamment au niveau des facteurs de croissance du mode hygroscopique (HGF2), le premier mode étant relativement hydrophobe et ne présentant pas de différence particulière. On note en effet, une différence d'hygroscopicité entre les résultats de Marseille (HGF2 moyen = 1.45 à 100nm et 1.35 à 25nm) et ceux de Grenoble (HGF2

moyen = 1.38 à 100nm et 1.27 à 25nm). L'aérosol étudié à Grenoble semble donc légèrement moins hygroscopique. Les fractions en nombre des modes ne présentent quant à elles que peu de différences entre les sites de mesure. A Marseille, FN1 moyen = 36% à 100nm et 63% à 25nm, contre 32% et 60% à Grenoble.

Aux vues de ces résultats, nous pouvons essayer de décrire plus précisément le comportement thermique et hygroscopique des aérosols en milieu urbain. Nous avons vu lors de notre étude des résultats de la campagne de Marseille que l'aérosol semblait être déterminé à la fois par une composante locale (trafic routier, industrie...) mais également par une composante de fond (de type régionale avec une distance assez élevée). Cette composante se traduit par un impact des conditions synoptiques sur les mesures de volatilité et d'hygroscopicité par le biais d'une modification de la composition chimique de l'aérosol. A Grenoble, les mesures du comportement thermique (fraction en nombre du mode réfractaire plus importante) et hygroscopique (facteurs de grossissement du mode hydrophile plus faibles) semblent indiquer un impact plus important des sources locales d'aérosol (circulation automobile, industrie, chauffage domestique). Cette prédominance des sources locales s'explique par les conditions géographiques (vallée encaissée) et météorologique (présence de couches d'inversion, lessivage par les précipitations) qui ont limité le phénomène de mélange, de transport et de vieillissement de l'aérosol. Les données présentées dans le Tableau 24 nous permettent également de comparer ces deux campagnes de mesures. Si les fractions massiques du carbone suie, de l'ammonium et du chlore sont relativement similaires, on observe cependant de grandes différences en ce qui concerne les composés organiques, les nitrates et les sulfates. En regroupant ces composés en fonction de leur comportement hygroscopique, on remarque que le groupe composé du carbone suie et des composés organiques, que l'on sait être relativement hydrophobes, est plus important à Grenoble ($\approx 66\% \pm 8\%$) qu'à Marseille ($\approx 55\% \pm 15\%$). A l'inverse, le groupe composé des éléments plus hygroscopiques (ammonium, sulfate et nitrate) est plus important à Marseille ($\approx 45\% \pm 15\%$) qu'à Grenoble ($\approx 32\% \pm 8\%$). Cela semble confirmer nos résultats concernant la présence à Grenoble d'un aérosol au comportement sensiblement moins hygroscopique qu'à Marseille.

Site	Diamètre initial D_0 (nm)	RH (%)	HGF1	HGF2	Auteur
Leipzig (Allemagne)	50	92%	1.06±0.04	1.44±0.08	Massling et al., 2005
	150	92%	1.09±0.04	1.65±0.08	
Munich (Allemagne)	50	85%	1.01±0.02	1.33±0.07	Ferron et al., 2005
	100	85%	1.01±0.02	1.32±0.06	
	150	85%	1.01±0.01	1.37±0.07	
	200	85%	1.03±0.04	1.45±0.07	
Munich (Allemagne)	50	90%	1.05	1.36	Tschiersch et al., 1997
	75	90%	1.02	1.23	
	110	90%	1.02	1.25	
	165	90%	1.03	1.29	
Taipei (Taiwan)	53	90%	1.11	1.43	Chen et al., 2003
	82	90%	1.11	1.49	
	95	90%	1.11	1.54	
	202	90%	1.16	1.66	
Pékin (Chine)	30	90%	1.07±0.06	1.26±0.08	Massling et al., 2009
	50	90%	1.03±0.03	1.39±0.05	
	80	90%	1.05±0.02	1.47±0.05	
	150	90%	1.07±0.02	1.53±0.05	
Marseille	25	90%	1.05±0.09	1.35±0.09	Ces travaux
	100	90%	1.05±0.07	1.45±0.13	
Grenoble	25	90%	1.10±0.06	1.27±0.13	Ces travaux
	100	90%	1.06±0.04	1.38±0.15	

Tableau 27 : Tableau récapitulatif des mesures d'hygroscopicité de l'aérosol en zone urbaine dans la littérature.

Les données fournies grâce au mode de fonctionnement VHTDMA (volatilisation d'une partie de l'aérosol puis étude du comportement hygroscopique de la fraction résiduelle) de notre instrument devraient nous permettre d'affiner ces hypothèses en observant les mécanismes de mélange/vieillessement. Quoiqu'il en soit, nos résultats sont en parfaite adéquation avec les résultats d'autres études réalisées (voir Tableau 27) en zone urbaine à travers le monde. On observe que quelque soit le site urbain, l'aérosol s'y trouve en mélange externe entre un aérosol hydrophobe de HGF de 1.05-1.1 et un aérosol moyennement hygroscopique de HGF fréquemment proche de 1.3-1.4.

4.1.4. Relation entre composition chimique de l'aérosol et propriétés hygroscopiques

Le but de ce chapitre est de mettre en évidence les relations qui peuvent exister entre la composition chimique et le comportement thermique ou hygroscopique des particules d'aérosols. Ceci peut nous permettre d'obtenir des informations importantes sur les propriétés physico-chimiques des aérosols, notamment sur comment les aérosols soumis à un vieillissement (transport et transformation chimique) voient leur comportement hygroscopique modifié. Le second point est de savoir si des mesures de la composition chimique de l'aérosol seraient suffisantes pour déterminer ce comportement hygroscopique. Dans ce chapitre nous allons donc confronter les données obtenues en hygroscopicité et en volatilité lors de campagnes de mesures réalisées en atmosphère réelle et les comparer aux mesures chimiques de l'aérosol. Nous appliquerons plusieurs théories (ZSR, paramètre κ), décrites dans le chapitre 1, à nos résultats pour en établir la pertinence.

4.1.4.1. Composition chimique de l'aérosol étudié lors de la campagne FORMES Marseille

Nous allons tout d'abord présenter brièvement les propriétés chimiques (concentrations, variations temporelles...) de l'aérosol analysé lors de la campagne de mesure réalisée à Marseille en juillet 2008.

La Figure 36 présente l'évolution des différentes concentrations des composés chimiques mesurés par l'AMS (Aerosol Mass Spectrometer) (données recueillies auprès de l'IRCE Lyon). Parmi ces composés chimiques, les plus importants, d'un point de vue quantitatif sont les composés organiques, le sulfate et le carbone suie. L'ammonium, le nitrate et le chlore présentent des concentrations plus faibles. A plusieurs reprises (1^{er} juillet, 5-6 juillet et 10-12 juillet) on observe sur cette figure de brusques variations de la composition chimique, notamment en ce qui concerne les trois principaux composés.

Cette variabilité de la composition chimique, expliquée par les changements de conditions locales (variabilité des sources) ou synoptiques (changement de type de masse d'air par exemple), se retrouve dans le Tableau 28 qui présente à la fois la concentration de chacun des composés mais aussi la fraction massique de ceux-ci.

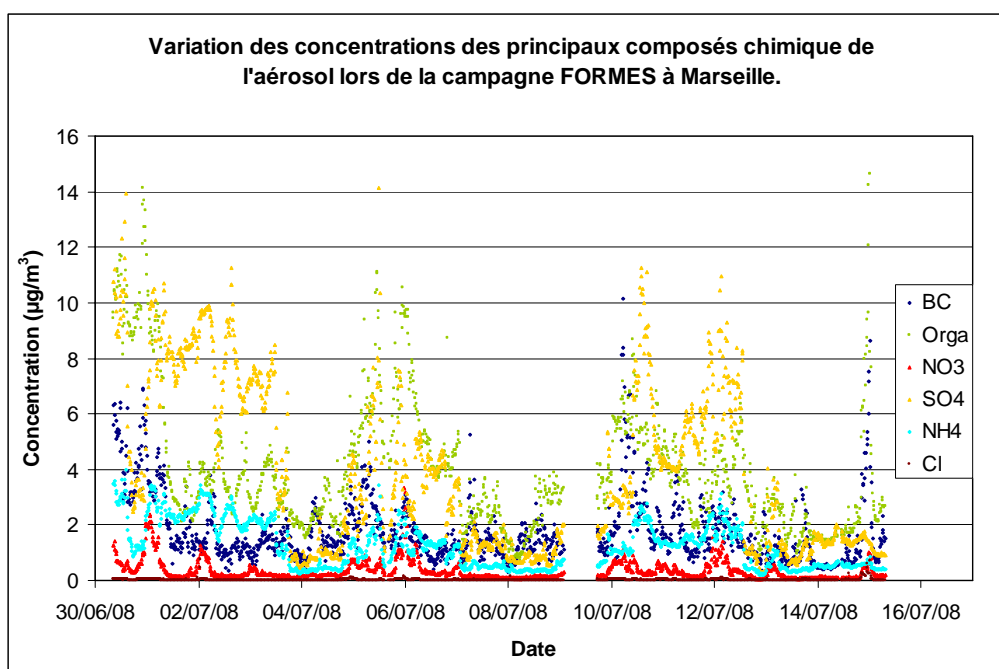


Figure 36 : Evolution temporelle des concentrations des principaux composés chimiques de l'aérosol étudié lors de la campagne FORMES à Marseille.

Composé	BC	Orga	NO ₃	SO ₄	NH ₄	Cl
Concentration (µg/m ³)	1.77±1.23	4.03±2.42	0.35±0.35	3.90±3.01	1.24±0.84	0.02±0.04
Fraction massique (%)	17.2±8.3	37.7±10.6	3.0±1.6	31.3±13.0	10.5±3.0	0.2±0.3

Tableau 28 : Fractions massiques des différents composés chimiques analysés durant la campagne FORMES Marseille.

4.1.4.2. Lien entre la composition chimique et le comportement hygroscopiques de l'aérosol.

A l'aide des mesures de chimie de l'aérosol réalisées par l'AMS, nous allons dans un premier temps coupler qualitativement cette composante chimique aux résultats obtenus en hygroscopicité. Les Figures 37 et 38 présentent ce couplage. Nous avons réuni sur chacun des graphiques à la fois l'évolution de l'hygroscopicité (GF) du mode hygroscopique au cours du temps mais aussi l'évolution de la fraction massique de l'ensemble NO₃+SO₄+NH₄, et ce pour D₀=25nm et 100nm. Nous avons regroupé ces trois espèces car ce sont elles qui rentrent en jeu dans la composition du sulfate d'ammonium et

du nitrate d'ammonium, des composés relativement hygroscopiques comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1.

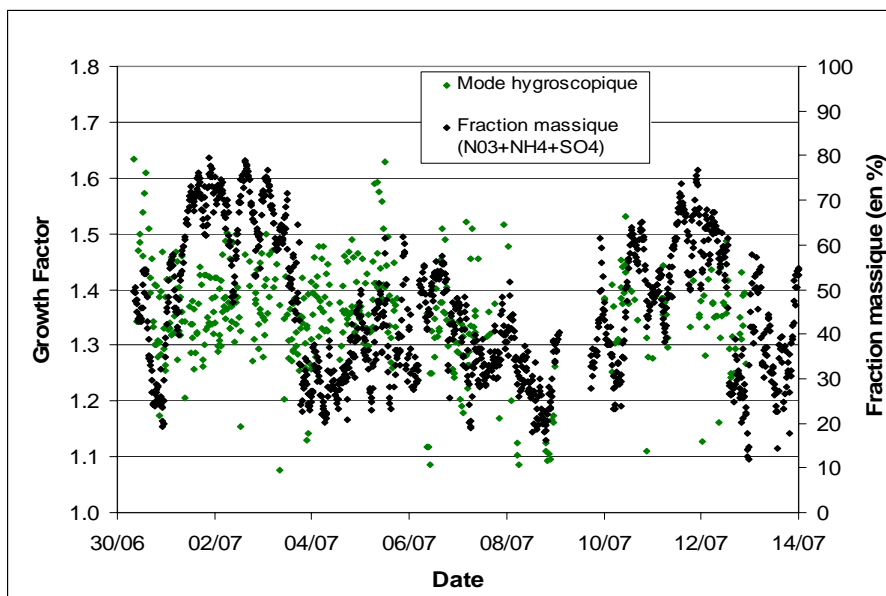


Figure 37 : Evolution temporelle de la fraction massique des composés hygroscopiques majeurs et du GF du mode hygroscopique à $D_0=25\text{nm}$

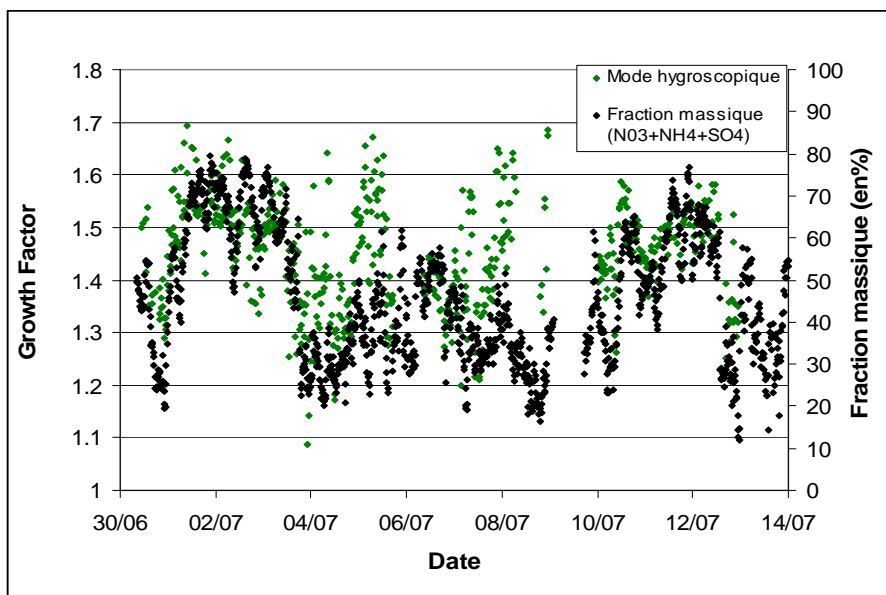


Figure 38 : Evolution temporelle de la fraction massique des composés hygroscopiques majeurs et du GF du mode hygroscopique à $D_0=100\text{nm}$.

Si à $D_0=25\text{nm}$, on ne voit pas de lien entre la valeur de l'hygroscopicité et la fraction massique des composés supposés hygroscopiques, ce lien est plus visible sur le second graphique, à $D_0=100\text{nm}$. On peut voir en effet, que les courbes suivent les mêmes tendances avec des valeurs plus élevées autour du 2 juillet et du 12 juillet alors que nous observons des valeurs plus faibles les 4, 6 et 13 juillet.

Cela s'explique principalement par le fait que les mesures chimiques sont réalisées sur l'ensemble du spectre granulométrique et non aux seules tailles étudiées en hygroscopicité. La chimie est cependant très variable en fonction de la taille des particules. Les résultats des mesures de la chimie correspondent donc à une chimie moyenne sur l'ensemble des particules de tailles différentes. Or, comme le montre la Figure 39, ce sont les plus grosses particules ($\approx 200\text{nm}$) qui contribuent le plus fortement à la chimie moyenne de l'aérosol car elles dominent la masse d'aérosol.

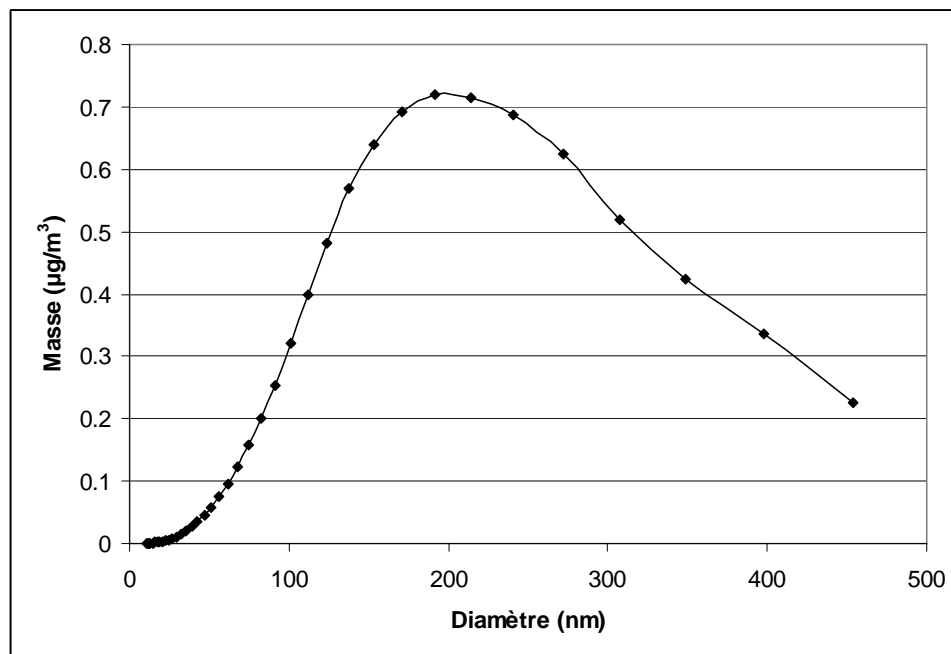


Figure 39 : Spectre moyen de la masse de l'aérosol en fonction de la granulométrie lors de la campagne de Marseille. Mise en évidence de la forte contribution des particules les plus grosses.

Le graphique obtenu pour $D_0=100\text{nm}$ montre qu'il y existe une meilleure corrélation, qu'à 25nm , entre la fraction massique des inorganiques majeurs, et la fraction massique du mode hygroscopique. Ceci est logique puisque les particules de 100nm de diamètre se rapprochent plus du mode principal présenté sur la Figure 39 que celles de 25nm .

Le facteur de corrélation reste cependant relativement faible ($r^2 \approx 0.2$) ce qui indique que nous devons affiner encore notre approche. En première approximation, nous pouvons donc seulement conclure que NO_3 , SO_4 et NH_4 constituent les principaux composés qui déterminent la croissance hygroscopique du mode le plus hygroscopique de l'aérosol, la contribution de la fraction organique soluble pouvant pour l'instant être négligée. Toutefois, les mesures chimiques ne prennent pas en compte l'ensemble de tous les composés chimiques existants et ceux-ci, notamment les composés organiques, présentent des comportements hygroscopiques très variables. Afin de savoir si la chimie « globale », c'est-à-dire sans distinction de taille et en mélange interne permet de déterminer le comportement hygroscopique de l'aérosol nous allons voir s'il est possible, à l'aide de certaines loi (ZSR par exemple), de recalculer le facteur de grossissement hygroscopique de l'aérosol à partir des données chimiques.

4.1.4.3. Application de la loi ZSR pour recalculer le facteur de croissance hygroscopique.

Nous pouvons faire le lien entre l'hygroscopicité que nous avons mesuré et la chimie de l'aérosol afin de déterminer s'il est possible de prédire l'hygroscopicité d'une masse d'air en fonction la composition chimique des aérosols qui la composent. Cette étape est importante car elle peut éventuellement mettre en évidence l'importance du degré de mélange de l'aérosol dans son comportement hygroscopique. Afin de réaliser cette comparaison, nous allons prendre cet état de mélange (interne ou externe) comme hypothèse principale. Nous établirons également des hypothèses quant à la granulométrie et la chimie de l'aérosol et des ses composés afin de faciliter les comparaisons.

-ZSR si mélange interne

Nous allons tout d'abord nous intéresser au cas du mélange interne. Comme nous l'avons déjà expliqué, l'état de mélange interne décrit une population d'aérosol de composition homogène.

Nous considérons que le mode d'accumulation représente la majorité de la masse de l'aérosol. Ainsi, nous ne nous préoccupons uniquement des mesures effectuées à $D_0=100\text{nm}$. Concernant la chimie, nous considérons le BC comme complètement

hydrophobe. Nous l'avons en effet observé lors de nos expériences sur les suies et la littérature (Weingartner et al., (1997)) nous indique également que cette hypothèse semble justifiée. Nous supposons également que les composés inorganiques (majoritairement le NO_3 , le SO_4 et le NH_4) présentent un comportement hygroscopique moyen similaire au sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Le GF à 90% d'humidité relative de ces composés sera donc de l'ordre de 1.7.

Enfin nous considérerons les composés organiques comme relativement hydrophobes ($a < \text{GF}_{\text{org}} < b$). Les valeurs a et b constituent les limites basses et hautes du GF que nous donnerons aux composés organiques, soit 1.05 et 1.2, telle qu'elles sont souvent présentées dans la littérature.

Nous avons utilisé les données fournies par l'AMS, disponible lors de la campagne FORMES, pour calculer l'évolution temporelle des fractions massiques du BC, de l'inorganique, de l'organique. A l'aide de la théorie ZSR, nous avons calculé un GF moyen théorique. Ces résultats sont présentés sur la Figure 40. On vérifie tout de suite que notre hypothèse concernant l'état de mélange interne est erronée.

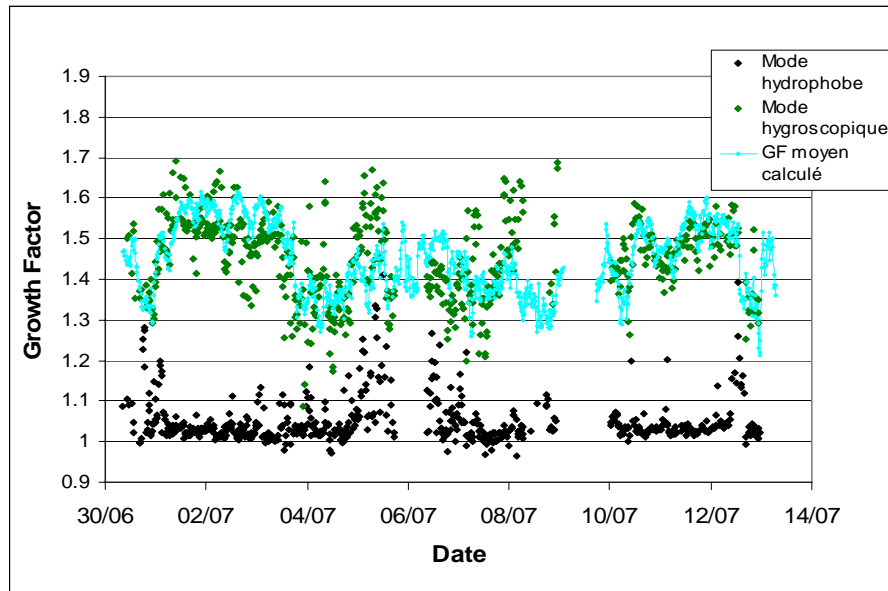


Figure 40 : Calcul du GF moyen lors de la campagne FORMES Marseille à l'aide des données de chimie selon l'hypothèse de mélange interne.

En effet, on ne peut calculer qu'un seul mode moyen alors que les données présentent deux modes bien distincts. On observe tout de même que le GF calculé est assez similaire

au mode hygroscopique mesuré. Il semble de plus suivre les mêmes tendances. Cela semble signifier que l'aérosol mesuré lors de la campagne formes est fortement influencé par les composés inorganiques relativement hydrophiles.

-ZSR si mélange externe

Comme nous venons de le voir, l'hypothèse de mélange interne ne permet pas de mettre en relation la chimie de l'aérosol et son hygroscopicité de manière correcte. Il nous faut donc prendre en compte le fait que la masse d'air est composée de plusieurs populations d'aérosol présentes en mélange externe. De la même manière que précédemment, nous considérons que les mesures réalisées à $D_0=100\text{nm}$ sont représentatives de la majorité de la masse de l'aérosol, que le BC est hydrophobe et que l'inorganique se comporte comme le sulfate d'ammonium ($GF=1.7$ à 90% RH). Mais nous supposons la présence de deux modes distincts. Le 1^{er} mode est hydrophobe et regroupe le BC ainsi qu'une partie de l'organique. Le second mode regroupe quant à lui les inorganiques et le reste des organiques. Nous faisons alors l'hypothèse que l'organique est réparti entre les 2 modes et présente 2 hygroscopicités (1.05 pour le mode hydrophobe et 1.2 pour le mode hydrophile)

A l'aide des données fournies par l'AMS et en faisant varier la répartition moyenne des organiques, nous obtenons les résultats présentés sur la Figure 41. Sur cette figure, la répartition moyenne des organiques est de 80% pour le mode hydrophobe et 20% pour le mode hydrophile. On observe tout d'abord que l'allure générale des courbes montre que notre hypothèse de mélange externe est assez bonne. On retrouve en effet 2 modes qui sont assez proches de ceux que nous avons mesurés. On retrouve certaines variations similaires, surtout sur le mode 2 (par exemple le 04/07 ou encore le 11). On remarque cependant que certains épisodes (le 08/07 par exemple) se démarquent quelque peu des résultats calculés.

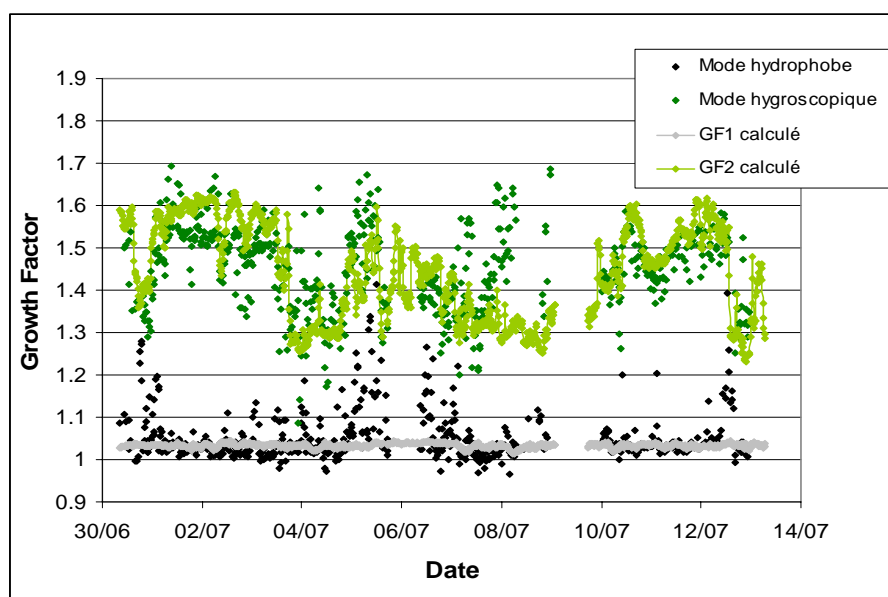


Figure 41 : Calcul des différents modes lors de la campagne FORMES Marseille à l'aide des données de chimie selon l'hypothèse de mélange externe

Afin d'affiner encore notre analyse, nous avons essayé de prendre en compte la fraction en nombre (FN) calculée à l'aide des résultats obtenus en HTDMA, et non pas à l'aide d'une répartition moyenne de l'organique sur l'ensemble de la période. Cette fraction est intégrée dans les calculs qui sont effectués pour obtenir le calcul du GF. Ainsi, nous avons posé comme condition dans notre calcul que la somme de la fraction d'inorganique et d'une partie β des organiques devait se rapprocher au maximum de la fraction en nombre du mode hydrophile obtenu à l'aide du HTDMA, FN2. De la même manière, la somme du BC et d'une partie α des organiques devait se rapprocher au maximum de la fraction en nombre du mode hydrophobe, FN1. Une fois les fractions α et β calculées, nous en déduisons les GF1 et GF2 calculés en fonction de la chimie. Les résultats sont présentés sur la Figure 42. Ces résultats ne semblent pas améliorer de manière significative ceux obtenus précédemment, notamment à cause de l'incertitude sur les fractions en nombre des modes, obtenues lors de l'analyse et de la reconstruction des courbes réalisées à partir des données. On peut tout de même affirmer que ces calculs permettent d'estimer de manière assez bonne les facteurs de grossissement des aérosols en fonction des données obtenues en chimie.

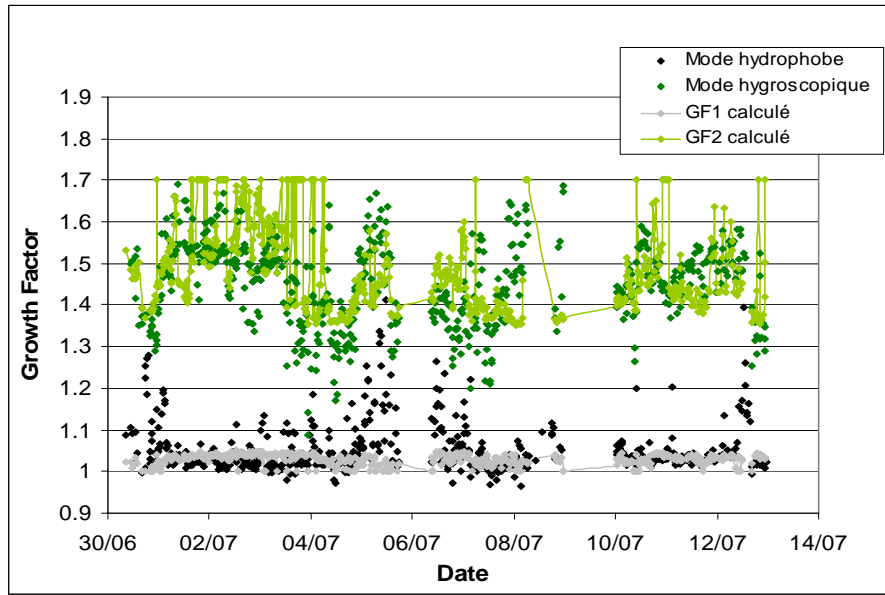


Figure 42 : Calcul des différents modes lors de la campagne FORMES Marseille à l'aide des données de chimie selon l'hypothèse de mélange externe et en prenant en compte la fraction en nombre mesurée.

A l'aide des résultats obtenus, nous avons pu calculer une erreur relative moyenne $\bar{\varepsilon}$ pour chacun des modes.

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \quad \text{Avec } \varepsilon = \text{ABS} \left(\frac{\text{valeur calculée} - \text{valeur mesurée}}{\text{valeur calculée}} \right)$$

Celles-ci ($\bar{\varepsilon}$ GF1= 0.025 et $\bar{\varepsilon}$ GF2=0.068) sont assez faibles et représentent moins de 7% des valeurs mesurées. On peut donc en déduire que l'utilisation de la ZSR, couplée à certaines hypothèses, nous permet d'estimer le comportement hygroscopique des différents modes.

Les HGF correspondent à des valeurs de kappa qui peuvent être comparées aux valeurs d'hygroscopicité trouvées sous cette forme dans la littérature. Nous avons calculé à l'aide de la formule :

$$\kappa(GF, \alpha_w) = \frac{(GF^3 - 1)(1 - \alpha_w)}{\alpha_w}$$

un κ pour chacun de ces modes pour pouvoir les comparer avec les résultats obtenus par Petters et al., (2007) et par Sjogren et al., (2008). α_w est l'activité de l'eau pure (≈ 0.9 à 90% d'humidité relative)

Nos résultats montrent que le mode hydrophobe présente un κ moyen de 0.016 et le mode hydrophile un κ moyen de 0.236. En ce qui concerne le mode hydrophobe, cette valeur est comparable avec celles obtenues par Petters et al., (2007) sur des composés hydrophobes. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1, les espèces un peu moins actives voient leur κ situé entre 0.01 et 0.5 et les espèces hydrophobes ont un κ proche de 0. Pour le mode hydrophile, le meilleur point de comparaison se trouve dans les travaux de Sjogren et al., (2008) qui ont obtenus, pour des mesures similaires au sommet du Jungfraujoch (3580m, Alpes Suisses), une valeur de κ moyenne située entre 0.25 et 0.3. Cependant, leurs travaux ne prennent en compte qu'un seul mode hygroscopique et non deux comme nous l'avons fait. Ceci peut donc expliquer la différence que nous observons.

Lorsque les fractions en nombre des particules appartenant aux modes hydrophobes et hygroscopiques sont utilisées, la plus grande inconnue dans le calcul du HGF simulé est le facteur de croissance hygroscopique de l'aérosol organique. Nous pouvons, à l'aide de la comparaison calcul/mesures, estimer ce facteur de croissance hygroscopique, d'une part pour les composés organiques présents dans le mode hydrophobe, et pour ceux présents dans le mode hygroscopique, en estimant les valeurs qui minimisent l'erreur calcul-mesures. Nous avons ainsi pu calculer des valeurs de κ pour les deux fractions de composés organiques. La fraction de composés organiques présents dans le mode hydrophobe possède un $\kappa_{org1} \approx 0.067$ et la fraction de composés organiques présents dans le mode hydrophile un $\kappa_{org2} \approx 0.344$. Ces valeurs sont comparables à celles que l'on peut observer dans Petters et al., (2007). On y trouve en effet des valeurs de $\kappa = 0.059$ pour l'acide phtalique, 0.06 pour l'acide polyacrylique et 0.07 pour l' α -pinène, similaires à κ_{org1} . Pour κ_{org2} , les valeurs les plus proches concernent les acides maloniques ($\kappa = 0.44$) et glutariques ($\kappa = 0.2$).

4.1.5. Etude du vieillissement de l'aérosol : Mesures en VHTDMA

Les mesures en VHTDMA permettent, une fois la partie volatile retirée à l'aide du four porté à 120°C (lors de la campagne FORMES Marseille par exemple), de mesurer

l'hygroscopicité du noyau résiduel et d'apporter ainsi des informations complémentaires sur la structure et la composition chimique des aérosols étudiés.

Si les résultats à $D_0=100\text{nm}$ sont facilement exploitables du fait de la mono-modalité quasi-systématique des mesures en volatilité, l'interprétation des résultats à $D_0=25\text{nm}$ est rendue difficile par la bi-modalité souvent observée. En effet, ce type de mesure pose un problème important au niveau de l'interprétation des résultats. La Figure 43 illustre cette problématique, liée à la présence de plusieurs modes après la volatilisation de l'aérosol.

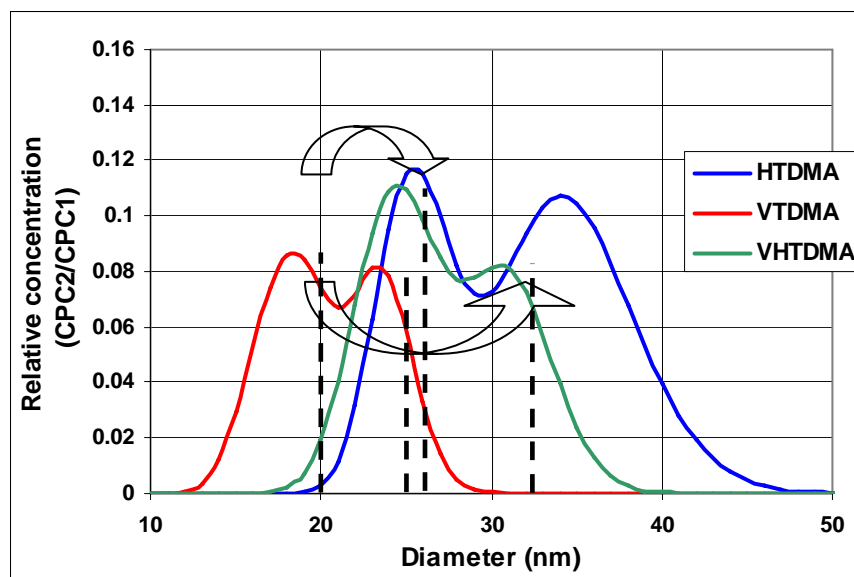


Figure 43 : Mise en évidence du problème lié aux mesures en VHTDMA lors de l'existence de plusieurs modes en volatilité.

Les mesures en volatilité présentées en rouge sur cette figure montrent deux modes (un proche de 18nm et l'autre vers 25nm). Les mesures en VHTDMA (en vert) présentent également deux modes (un vers 25nm et l'autre vers 33nm). La difficulté consiste à déterminer à quel mode observé en volatilité correspond l'un des deux modes mis en évidence par les mesures VHTDMA. En l'occurrence, nous avons deux possibilités. Soit le mode réfractaire correspond au mode hydrophobe ($GF \approx 25.5/24.5 = 1.04$) et le mode volatil correspond au mode hydrophile ($GF \approx 33/18.5 = 1.78$), soit nous nous trouvons dans la situation inverse avec un mode volatil qui correspond au mode hydrophobe ($GF \approx 25.5/18.5 = 1.38$) et un mode réfractaire qui correspond au mode hydrophile

($GF \approx 33/24.5 = 1.35$). Plusieurs raisons nous poussent à penser que nous nous trouvons dans la première situation.

Tout d'abord, l'ensemble des mesures effectuées en volatilité et en hygroscopicité lors de la campagne FORMES à Marseille nous donne de bonnes indications. Pour rappel, les mesures en VTDMA présentent un mode volatil ($GF \approx 0.73$ et $NF \approx 72\%$) et un mode réfractaire ($GF \approx 0.95$ et $NF \approx 28\%$). Les mesures en HTDMA montrent un mode hydrophobe ($GF \approx 1.01$ et $NF \approx 47\%$) et un mode hydrophile ($GF \approx 1.37$ et $NF \approx 53\%$). Les mesures en VHTDMA présentent quant à elles un mode hydrophile ($D \approx 33.25\text{nm}$ et $NF \approx 33\%$) et un mode hydrophobe ($D \approx 24.31\text{nm}$ et $NF \approx 67\%$). On peut partir du principe que le mode réfractaire a perdu peu de matière en observant la faible variation de diamètre ($GF \approx 0.95$) entre le mode réfractaire ($D \approx 23.8\text{nm}$) et le diamètre initial ($D_0 = 25\text{nm}$). On peut considérer que la volatilisation d'une si faible quantité de matière ($< 15\%$ du volume total de la particule) ne va pas changer de manière significative l'hygroscopicité de la particule, favorisant la 1^{ère} hypothèse.

Ensuite, si l'on considère que le mode hydrophile observé en hygroscopicité correspond au mode volatil observé en volatilité et qu'une partie des composés organiques est volatile, on s'attend donc à trouver un mode volatil prédominant par rapport au mode réfractaire, ce qui est le cas ($FN \approx 72\%$). De la même manière, si l'on considère qu'une majeure partie des produits volatils a disparu lors de la volatilisation à 120°C , nous nous attendons donc à trouver, lors des mesures VHTDMA, un mode hydrophobe plus important que le mode hydrophile, ce qui est également le cas ($FN \approx 67\%$).

Dans l'interprétation des mesures en mode « VH » dans la suite de cette section, nous considérerons donc que le mode réfractaire en volatilité correspond au mode hydrophobe en « VH » et que le mode volatil en volatilité correspond au mode hygroscopique en « VH ».

Les Tableaux 29 et 30 regroupent les résultats des mesures effectuées en mode VHTDMA lors de la campagne FORMES à Marseille en juillet 2008 pour des aérosols de 100nm . Ces tableaux présentent, en fonction des conditions synoptiques et locales, les facteurs de grossissement et les fractions en nombre des modes reconstruits lors de l'inversion des données.

Facteur de croissance hygroscopique post volatilisation (VHGF) et Fraction en Nombre (FN) D ₀ =100nm (09h00-15h00) en VHTDMA					
Condition synoptique	Vent Local	VHGF 1	NF 1 (%)	VHGF 2	NF 2 (%)
Continental	Brise de mer	1.21±0.04	33	1.61±0.01	66
Méditerranéen	Brise de mer	1.21±0.09	41	1.56±0.03	59
Océanique	Brise de mer	1.17±0.00	71	1.50±0.09	29

Tableau 29 : Tableau récapitulatif des mesures en mode VHTDMA en fonction des conditions synoptiques et locales à D₀=100 nm en journée.

Facteur de croissance hygroscopique post volatilisation (VHGF) et Fraction en Nombre (FN) D ₀ =100nm (00h00-06h00) en VHTDMA					
Condition synoptique	Vent Local	VHGF 1	NF 1 (%)	VHGF 2	NF 2 (%)
Continental	Vent nul/Brise de terre	1.17±0.07	57	1.53±0.03	43
Méditerranéen	Vent nul/Brise de terre	1.12±0.03	34	1.53±0.03	66
Océanique	-	-	-	-	-

Tableau 30 : Tableau récapitulatif des mesures en mode VHTDMA en fonction des conditions synoptiques et locales à D₀=100 nm la nuit.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus en hygroscopicité (Tableaux 18 et 19), on peut remarquer que les 2 modes sont systématiquement supérieurs (hygroscopicité plus importante) pour les mesures en mode VHTDMA par rapport aux mesures réalisées en HTDMA. Ces modifications sont plus claires lorsque l'on calcule le rapport entre le HGF d'origine, et le HGF après volatilisation (VHGF) (Tableaux 31 et 32). Le passage dans le four semble avoir volatilisé une partie de l'aérosol qui était un peu plus hydrophobe. D'une manière générale, quelque soit son origine et l'heure de la journée, l'aérosol aurait donc subi un vieillissement dû à la condensation d'espèces volatiles et hydrophobes qui auraient diminué le HGF moyen. Cette modification est comprise entre 5% et 17% du HGF d'origine, suivant les masses d'air et semble plus importante pour les masses d'air océanique.

Variation des facteurs de croissance hygroscopique post volatilisation (VHGF) et Fraction en Nombre (FN) par rapport aux mesures d'hygroscopicité. D₀=100nm (09h00-15h00) en VHTDMA					
Condition synoptique	Vent Local	ΔVHGF 1	ΔNF 1 (%)	ΔVHGF 2	ΔNF 2 (%)
Continental	Brise de mer	+16%	+8	+10%	-8
Méditerranéen	Brise de mer	+14%	+20	+7%	-20
Océanique	Brise de mer	+17%	+37	+16%	-37

Tableau 31 : Variations des facteurs de croissance hygroscopique et des fractions en nombre par rapport aux mesures d'hygroscopicité, en fonction des conditions synoptiques et locales à D₀=100 nm en journée.

Variation des facteurs de grossissement hygroscopique post volatilisation (VHGF) et Fraction en Nombre (FN) par rapport aux mesures d'hygroscopicité. D₀=100nm (00h00-06h00) en VHTDMA					
Condition synoptique	Vent Local	ΔVHGF 1	ΔNF 1 (%)	ΔVHGF 2	ΔNF 2 (%)
Continental	Vent nul/Brise de terre	+10%	+17	+9%	-17
Méditerranéen	Vent nul/Brise de terre	+10%	+5	+5%	-5
Océanique	-	-	-	-	-

Tableau 32 : Variations des facteurs de croissance hygroscopique et des fractions en nombre par rapport aux mesures d'hygroscopicité, en fonction des conditions synoptiques et locales à D₀=100 nm la nuit.

Toutefois, on observe que la fraction en nombre du mode hydrophobe (NF1) est systématiquement supérieure pour les mesures en VHTDMA, comparée aux mesures en HTDMA, et ce quelque soit le type de masse d'air, les conditions locales et le moment de la journée. Une partie des aérosols qui appartenaient au mode hydrophile est donc passée dans le mode hydrophobe lors des mesures en VHTDMA, après volatilisation d'espèces plus hygroscopiques.

Les changements de NF les plus importants entre VHTDMA et HTDMA sont également observés pour les masses d'air océanique en journée (ΔNF1=+37). Or, c'est également la période lors de laquelle on avait décelé la volatilité la plus élevée (85% des particules ont un VGF de 0.86 (Tableau 14). On observe après volatilisation que la

majeure partie des aérosols se trouve dans le mode hydrophobe alors qu'avant volatilisation, ils étaient majoritairement dans le mode plus hygroscopique. Il semble donc que dans les masses d'air océanique, environ 37% des particules originellement hydrophobes aient subi la condensation d'espèces volatiles plus hygroscopiques qui aient modifié leurs propriétés hygroscopiques. Les masses d'air continental et méditerranéen présentent le même phénomène mais dans des proportions un peu moins importantes, notamment pendant la nuit.

Il se peut que le passage d'une fraction des particules d'un mode à un autre ait engendré une augmentation « artificielle » du HGF du mode hydrophobe. C'est-à-dire que le HGF du mode hydrophobe ne serait pas augmenté par volatilisation d'une fraction de sa masse mais par augmentation de son nombre avec une population de particules légèrement moins hydrophobes que celles observées avant volatilisation et venant du mode 2. Cette hypothèse est appuyée par le fait que le mode hydrophobe ne subit presque pas de changement en volatilité, alors que son hygroscopicité est augmentée de 17% en mode VHTDMA.

La Figure 44 présente de manière schématique le comportement de l'aérosol lorsqu'il est soumis à une volatilisation puis à une humidification.

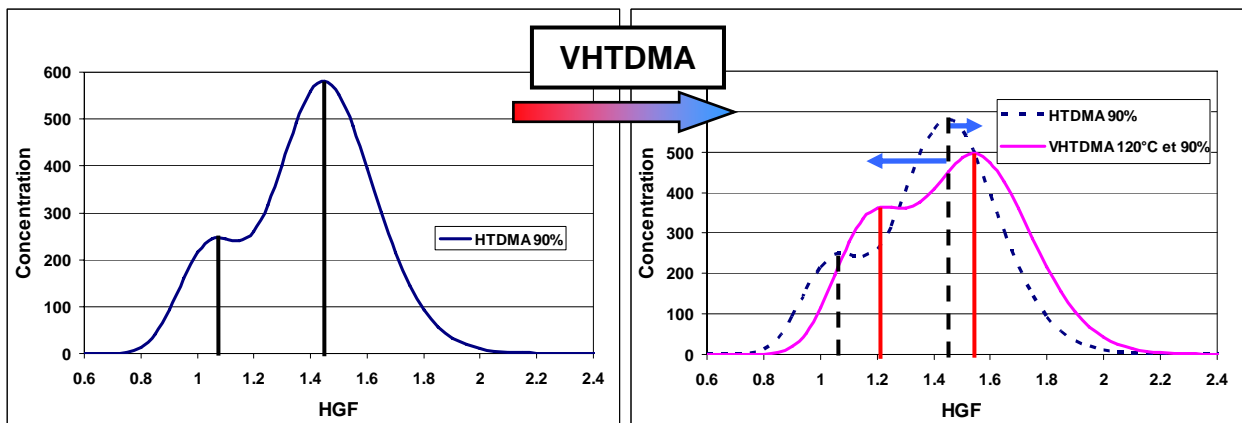


Figure 44 : Description schématique du comportement de l'aérosol soumis à une volatilisation puis à une humidification lors de la campagne FORMES à Marseille et à $D_0=100\text{nm}$.

4.2. Atmosphère de fond : Mesures au PdD

Nous allons maintenant présenter les résultats que nous avons obtenus lors des mesures que nous avons réalisées au sommet du puy de Dôme, situé en atmosphère de fond. Ces mesures en atmosphère de fond sont importantes car, étant éloigné des principales sources d'aérosol, les résultats obtenus sur ce type de site nous renseignent sur le comportement de l'aérosol entre les zones sources et les zones de fond. Il nous est ainsi possible d'étudier son "vieillissement".

4.2.1. Présentation du site de mesure: Le puy de Dôme

La chaîne des Puys est un ensemble volcanique s'étirant sur plus de 30 km qui s'étend selon un axe nord-sud parallèlement à la faille de la Limagne. Cette situation géographique particulière constitue la première barrière topographique faisant face aux vents dominants d'ouest.

Placé au centre de cette chaîne qui comporte une centaine de volcans appelés *puy*s, le puy de Dôme (45°46'N, 2°57'E) domine nettement les autres sommets puisqu'il s'élève à 1465 m au dessus du niveau de la mer alors que les autres puy's se trouvent plutôt entre 1000 et 1200 m d'altitude. Le paysage environnant est principalement constitué de champs, prairies, forêts de feuillus et conifères et fait partie du parc naturel régional des volcans d'auvergne. De novembre à mars l'accès au sommet du puy de Dôme est restreint aux personnes travaillant sur le site. Le reste de l'année, l'activité touristique (vestiges romains, point de vue, musée, restaurant...) est relativement importante. Cependant si l'accès au sommet est libre au printemps et à l'automne, celui-ci est réglementé en été (cars et navettes seulement).

La Figure 45 présente la cartographie de la région environnante de la chaîne des Puys. On voit clairement sur cette figure la différence entre la partie Ouest, constituée de plateaux (environ 800-900mètres d'altitude) dominés par la chaîne des Puys et la plaine de la Limagne à l'est (300-400 mètres d'altitude).

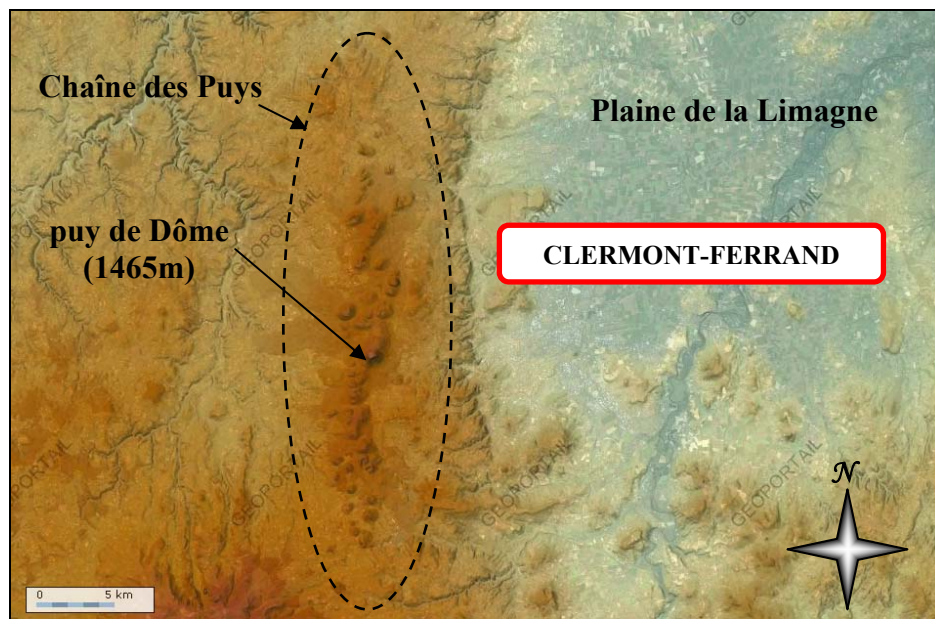


Figure 45 : Cartographie en relief de la région de la chaîne des Puys mettant en évidence les différentes structures géologiques : chaîne des Puys et plaine de la Limagne (source Géoportail).

La station de mesures et de recherches météorologiques du puy de Dôme, gérée par les chercheurs de l'Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand (OPGC), est située à une dizaine de kilomètre de la communauté urbaine de Clermont-Ferrand (290 000 habitants). Cette station se trouve au sommet du puy de Dôme, à une altitude de 1465 m. Initialement placés dans le chalet de l'Observatoire du Globe, créé en 1869 par Émile Alluard (Professeur à l'Université de Clermont-Ferrand), les instruments ont été déplacés depuis juin 2006 dans le but de rénover le chalet de l'Observatoire. En attendant la fin des travaux, les instruments ont donc été placés dans une station provisoire, située dans l'enceinte Télévisions De France (TDF), également implantée au sommet du puy de Dôme.

De par sa situation (altitude, barrière naturelle aux vents d'Ouest...), la station du puy de Dôme est idéalement située pour caractériser des masses d'air diverses. Ainsi, son altitude relativement élevée lui permet de mesurer, selon les conditions, des masses d'air appartenant à la couche limite (principalement le jour), des masses d'air appartenant à la troposphère libre (principalement la nuit) ou encore des masses d'air situées à l'interface de ces deux couches. De plus, le statut de barrière orographique favorise fréquemment la

formation de nuages. Cette station se trouve ainsi environ 50% du temps en nuage sur l'ensemble de l'année.

Cette situation particulière justifie la mise en place d'une instrumentation spécifique à l'étude des processus d'activation des aérosols en gouttelette de nuages, et à l'étude des propriétés des nuages. C'est pourquoi cette station a connu un essor important lors des dernières années, avec l'installation de nouveaux instruments.

4.2.2. Programmes européens et instrumentation

Cette station est aujourd'hui un élément essentiel du dispositif national et européen d'observation de l'atmosphère, à la fois pour le suivi en continu de la qualité de l'air (pollution longue distance) et pour la recherche sur le climat (gaz à effet de serre, nuages, particules), grâce notamment:

- aux soutiens de l'OPGC, de l'Université Blaise Pascal et de l'Institut National des Sciences de l'Univers (INSU).

- à la labellisation de son service BEAM (Bio-physico-chimie de l'Eau et Modifications Anthropiques) en tant que Services d'Observation (SO) de l'INSU et ORE (Observatoire de Recherche en Environnement) du ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche.

- aux programmes de recherche nationaux (LEFE-CHAT) et européens (EUSAAR, EUCAARI).

- à la labellisation SI (Site Instrumenté) en 2007 par l'INSU pour l'étude des nuages et de l'atmosphère de bruit de fond continental.

Les mesures acquises en continu à la station du puy de Dôme sont les suivantes :

- Les paramètres météorologiques :
 - la direction et la vitesse du vent avec un anémomètre sonique Metek
 - la température, pression et humidité relative à partir de capteurs Vaisala
 - le rayonnement (global, UV et diffus) avec des pyranomètres Kipp and Zonen

- la teneur en eau liquide, le rayon des gouttelettes à l'aide d'un PVM (Particulate Volume Monitor) Gerber
- Gaz (appareils commerciaux Thermo Scientific) :
 - concentrations en ozone (O_3) mesuré par absorption dans l'ultraviolet
 - concentrations en oxydes d'azote (NO , NO_2 , NO_x) obtenues par chimiluminescence
 - concentrations en dioxyde de soufre (SO_2) dont la méthode spécifique est la fluorescence du dioxyde de soufre à l'ultraviolet
 - concentrations en monoxyde de carbone (CO) mesuré par absorption infrarouge
 - le puy de Dôme héberge également les mesures de dioxyde de Carbone mis en place par le LSCE dans le cadre du réseau international RAMCES.
- Les aérosols
 - distribution en taille des aérosols de 10 à 500 nm, avec une résolution temporelle de 2 min 30 par SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)
 - distribution en taille des ions positifs et négatifs de 0,4 à 40 nm avec une résolution de 5 min par AIS (Air Ion Spectrometer)
 - filtres téflon et quartz pour l'analyse hebdomadaire du contenu en espèces inorganiques soluble par chromatographie ionique et du contenu en EC/OC de l'aérosol
 - un analyseur de radon mis en place par le LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement)
 - propriétés de diffusion par un néphélomètre TSI (3563) trois longueurs d'onde (450, 550 et 700 nm)
 - propriétés d'absorption par aethalomètre (Magee Scientific) et MAAP
 - propriétés hygroscopiques par HTDMA
 - les aérosols sont échantillonnés à environ un mètre au dessus du toit (4 m au dessus du sol) par une ligne d'échantillonnage spécialement adaptée aux conditions nuageuses et givrantes fréquentes (Whole Air Inlet, WAI).

L'ensemble de ces paramètres fait de la station météorologique du puy de Dôme une des mieux instrumentalisées de France. Les données récoltées nous permettront d'étudier au mieux les différentes masses d'air échantillonnées au puy de Dôme.

4.2.3. Etat des connaissances des aérosols observés au sommet du puy de Dôme

Avant de décrire les propriétés hygroscopiques de l'aérosol, de comparer les résultats obtenus avec ceux observés dans la littérature ou lors de nos précédentes mesures, il convient de décrire le plus précisément possible, sur la base des travaux déjà réalisés, les propriétés physiques et chimiques de cet aérosol, mesurées à l'aide de divers instruments au niveau de la station de mesure située au sommet du puy de Dôme.

4.2.3.1. Concentration et distribution en taille des aérosols

Les travaux de Venzac et al., (2009) nous fournissent une bonne description des propriétés physiques (nombre et granulométrie notamment) de l'aérosol mesuré au sommet du puy de Dôme.

Les mesures de concentration particulaire, réalisées à l'aide d'un CPC (modèle TSI 3010) sur une période de six ans présentent une variation saisonnière bien marquée avec un maximum pendant l'été et un minimum pendant l'hiver. En moyenne, la concentration particulaire journalière varie de 2500 \#.cm^{-3} à 900 \#.cm^{-3} entre l'été et l'hiver, respectivement. En plus de cette variabilité saisonnière, les auteurs ont également mis en évidence une variabilité journalière. L'augmentation de la concentration particulaire observée au cours de la journée peut avoir pour origine soit les événements de nucléation (Venzac et al., 2007), soit l'advection jusqu'au site de mesure de certaines masses d'air situées initialement au niveau de la surface.

A l'aide des mesures SMPS (Scanning Mobility Particule Sizer), Venzac et al., (2009) ont pu étudier la granulométrie de l'aérosol au sommet du puy de Dôme, dégagant ainsi 3 modes principaux. Cette granulométrie présente également des variations saisonnières. Les particules du mode de nucléation (19-27 nm selon la période) sont quatre fois plus nombreuses pendant l'été que pendant l'hiver et sont beaucoup plus importante en journée

que pendant la nuit lors des périodes estivales et automnales. Ceci est cohérent avec une augmentation du nombre d'événements de nucléation pendant l'été. Les particules du mode Aitken (54-55 nm environ) sont plus homogènes. Seule la période hivernale se démarque par une concentration environ deux fois plus faible. On n'observe que peu de variabilité entre le jour et la nuit. Enfin les particules du mode d'accumulation (135-145nm) présentent un maximum en été par rapport aux autres périodes et en journée par rapport à la nuit. Sellegri et al. (2003) ont étudié l'aérosol lors de deux hivers et ont mis en évidence, à partir des données en concentration et granulométrie, l'existence de trois classes d'aérosol, correspond au degré de pollution des masses d'air ("background", anthropique et pollué). Les concentrations moyennes de ces trois classes sont $2.7 \pm 0.6 \mu\text{g.m}^{-3}$, $5.3 \pm 0.6 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $15-22 \mu\text{g.m}^{-3}$, respectivement. D'après Sellegri et al. (2003), la granulométrie de l'aérosol présente généralement deux modes d'accumulation, centrés sur $0.2 \pm 0.1 \mu\text{m}$ et $0.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$, et un mode supermicronique situé vers $2 \pm 1 \mu\text{m}$.

4.2.3.2. Chimie

La composition chimique de l'aérosol analysé au sommet du puy de Dôme est bien documentée dans les travaux de Bourcier (2009), qui présentent les résultats des mesures chimiques sur une période de deux ans et demi environ.

D'après l'auteur, l'aérosol du puy de Dôme est principalement composé de sulfate ($\approx 37\%$), de carbone organique ($\approx 29\%$), et de nitrate ($\approx 16\%$), d'ammonium ($\approx 7\%$), de carbone élémentaire ($\approx 5\%$). La répartition organique/inorganique semble relativement stable au cours de l'année. On note cependant plus de variabilité au sein des inorganiques mêmes. En effet, en hiver et au printemps, il y a autant de sulfate que de nitrate ($\approx 28\%$) alors qu'en été et en automne, on mesure environ 9 fois plus de sulfate ($\approx 45\%$) que de nitrate ($\approx 5\%$). Cette différence est due à l'augmentation des concentrations en sulfate alors que les concentrations en nitrate restent stables durant cette période (Bourcier, 2009). Dans le cadre du projet européen CARBOSOL (Legrand et al., 2007), le site du puy de Dôme a également été le siège de mesures de la fraction carbonée de l'aérosol. Au puy de Dôme, le carbone organique représente entre 72 et 84% du carbone total, ce qui est similaire aux autres mesures sur différents sites d'altitude (Pio et al., 2007). Le rapport OC/EC varie entre 10.6 en été et 5.6 en hiver (Pio et al., 2007). L'augmentation de ce

rapport est généralement attribuée à une augmentation de la formation de carbone organique secondaire en été liée à une activité photochimique plus importante, favorisant ainsi la conversion gaz-particule des composés organiques volatils. La masse de composés carbonés mesurée montre une forte augmentation (environ deux fois plus) entre l'été et l'hiver, selon Pio et al. (2007).

Bourcier (2009) a observé également une variabilité saisonnière du carbone organique soluble (Water Soluble Organic Carbon) lors de ses travaux, avec un maximum ($0.6\mu\text{gC.m}^{-3}$) en été et un minimum ($0.2\mu\text{gC.m}^{-3}$) en hiver. Ces résultats ont été également observés pour d'autres sites d'altitude (Pio et al., 2007). L'augmentation en été de la concentration de WSOC peut être causée par une augmentation de l'activité photochimique, une augmentation de la hauteur de la couche limite, ou par une plus forte production de composés biogéniques par la biomasse. Les concentrations de carbone organique insoluble (Water Insoluble Organic Carbon) ne présentent quant à elles pas de variation saisonnière marquée.

4.2.4. Les mesures d'hygroscopicité en continu au sommet du puy de Dôme

Le HTDMA a été installé au sommet du puy-de-Dôme (1465m) durant l'été 2008 et mis en fonctionnement à partir de l'automne. Bien que cet instrument soit censé réaliser des mesures en continu, plusieurs avaries (pannes du PC d'acquisition, pannes du système de climatisation dans le shelter du puy-de-Dôme) ont empêché son bon fonctionnement depuis son installation.

4.2.4.1. Taux de fonctionnement

Le taux de fonctionnement est relativement variable selon les mois en raison des problèmes rencontrés. Le Tableau 33 présente ce taux de fonctionnement depuis septembre 2008.

	sept-08	oct-08	nov-08	déc-08	janv-09	févr-09	mars-09	avr-09	mai-09
Taux de fonctionnement	85%	45%	0%	70%	80%	15%	30%	50%	75%

Tableau 33 : Taux de fonctionnement de l'appareil depuis son installation au sommet du puy de Dôme.

Le principal problème rencontré depuis l'installation du HTDMA provient du PC d'acquisition qui est tombé en panne. La routine au sommet du puy-de-Dôme s'effectuant une fois par semaine, il y a un temps de latence entre le moment où la panne se produit et le moment où l'on détecte ce problème. De plus, les pannes du PC d'acquisition ont nécessité un changement complet du PC, ce qui a pris du temps.

L'autre source de problèmes rencontrés est liée au système de climatisation à l'intérieur du shelter. Ce système est tombé régulièrement en panne. Lors de ces pannes, la stabilité de la température à l'intérieur du shelter, et donc à l'intérieur du système n'a pas pu être maintenue, ce qui a provoqué des problèmes de condensation.

Depuis décembre 2008, il nous est possible de nous connecter au PC d'acquisition depuis le laboratoire. Cela nous permet de vérifier facilement et quasi-quotidiennement que le système fonctionne et dans le cas contraire de pouvoir intervenir plus rapidement.

4.2.4.2. Calibrations au sulfate d'ammonium

Comme nous l'avons déjà expliqué dans le chapitre 2.3.(Calibrages des systèmes HTDMA et VHTDMA), le HTDMA a été à plusieurs reprises calibré à l'aide d'un sel inorganique au comportement hygroscopique bien connu, le sulfate d'ammonium. Du fait de son mode de fonctionnement, le HTDMA répond très mal aux variations d'humidité. Cela rend difficile la réalisation d'humidogramme. C'est pourquoi les calibrages se déroulent généralement à l'humidité relative de fonctionnement, c'est-à-dire environ 90%. La Figure 14 que nous avons montrée dans le paragraphe 2.3.3.2 montre clairement une bonne cohérence entre les mesures réalisées et la courbe théorique, preuve que l'instrument est bien calibré.

4.2.4.3. Variabilité saisonnière

En raison des différents problèmes rencontrés par l'appareil, la mesure de l'hygroscopicité au sommet du puy de Dôme n'a pas pu être réalisée de manière continue. Cependant, en plus du mois de septembre 2008 pendant lequel a eu lieu la campagne EMEP, les mois de janvier et mai 2009 sont assez complets comme le montre le Tableau 33. Nous ne possédons pas encore de données suffisamment nombreuses pour observer des variations du comportement hygroscopique sur le long terme. Cependant, à l'aide des données disponibles, nous pouvons déjà mettre en évidence certaines variations au cours de l'année. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 34. Les données obtenues ont subi le même traitement que lors des campagnes FORMES afin de pouvoir effectuer des comparaisons. Les données ont été filtrées en fonction de l'humidité dans le système. Seules les données obtenues entre 88% et 92% d'humidité relatives ont été gardées. Nous avons ensuite réalisé des moyennes jour/nuit en regroupant les valeurs obtenues entre 00h00 et 06h00 pour les valeurs nocturnes et entre 09h00 et 15h00 pour les valeurs journalières. A l'aide de notre programme d'analyse, nous avons ensuite reconstruit les différents modes afin d'obtenir les différents paramètres de ceux-ci (mode, σ , et fraction en nombre).

Nous avons classé nos résultats de manière à obtenir trois ou quatre modes hygroscopiques relativement distincts, selon la saison. En analysant les 3 mois de données (septembre 08, janvier 09 et mai 09) pour lesquels nous avons le plus de données (voir Tableau 29), on observe nettement une évolution de l'hygroscopicité avec une hausse importante de l'hygroscopicité en hiver. En effet, les mesures réalisées en hiver montrent que le mode hydrophobe, observé en septembre et en mai à 25nm comme à 110nm, disparaît (à 25nm) ou voit sa fraction en nombre diminuer (à 110nm) au profit d'un mode très hygroscopique ($GF_4 > 2$) qui apparaît.

		Septembre 2008	Janvier 2009	Mai 2009
25nm	GF1	1.08±0.05	-	1.16±0.04
	NF1	2%±7%	-	18%±32%
	GF2	1.30±0.07	1.32±0.09	1.32±0.09
	NF2	46%±36%	48%±45%	68%±41%
	GF3	1.55±0.08	1.56±0.1	1.60±0.11
	NF3	52%±36%	44%±43%	12%±27%
	GF4	-	2.02±0.15	1.97
	NF4	-	8%±14%	2%
110nm	GF1	1.07±0.06	1.08±0.04	1.09±0.08
	NF1	17%±21%	8%±15%	17%±21%
	GF2	1.30±0.07	1.31±0.08	1.41±0.09
	NF2	9%±17%	21%±27%	25%±35%
	GF3	1.64±0.11	1.72±0.16	1.61±0.05
	NF3	74%±20%	31%±30%	52%±42%
	GF4	-	2.07±0.13	1.96±0.04
	NF4	-	40%±37%	6%±21%

Tableau 34 : Regroupement des différents modes hygroscopiques et de leur fractions en nombre, mesurés au puy de Dôme à trois périodes distinctes pour $D_0=25\text{nm}$ et 110nm .

Afin de pouvoir mettre en évidence l'évolution de l'hygroscopicité en fonction des différentes périodes de mesures, nous avons calculé une hygroscopicité moyenne pour chaque période. Les résultats sont présentés sur la Figure 46. Comme on pouvait le supposer en observant le Tableau 34, on observe que l'hygroscopicité moyenne mesurée au puy de Dôme est plus importante en hiver qu'en été. ($\Delta\text{GF}\approx 0.2$ entre Janvier et les deux autres périodes à 110nm). Cette variation est légèrement moins importante à 25nm ($\Delta\text{GF}\approx 0.1$ en moyenne entre Janvier et les deux autres périodes à 25nm).

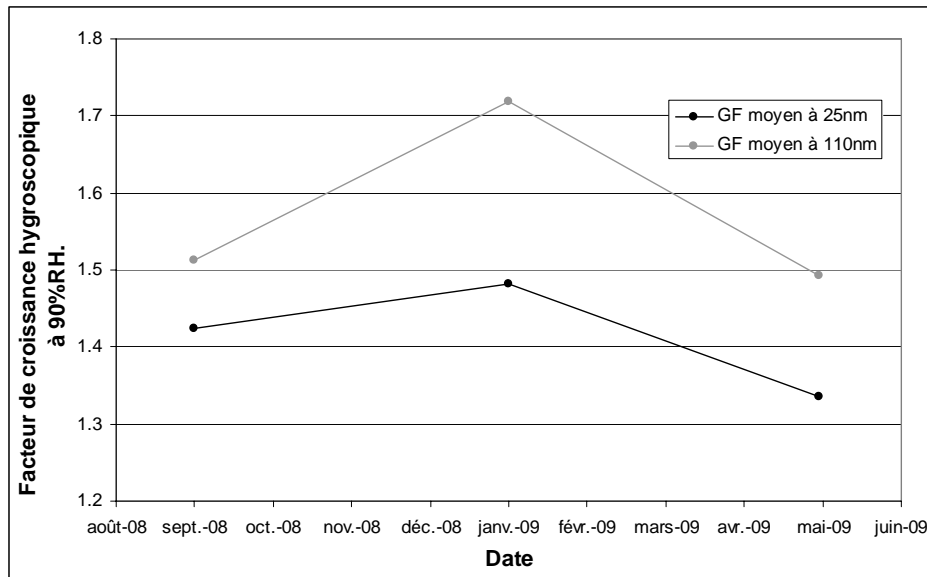


Figure 46 : Evolution de l'hygroscopicité moyenne mesurée au sommet du puy de Dôme à $D_0=25\text{nm}$ et 110nm .

Cette variabilité saisonnière de l'hygroscopicité, qu'il conviendra d'affiner grâce aux mesures ultérieures, pourrait être due au phénomène de convection, plus important en été. Cette convection permet aux masses d'air situées à basse altitude (proche des sources) d'atteindre le sommet du puy de Dôme, apportant ainsi une grande quantité de particules fraîchement produites et relativement hydrophobes. En effet, la station de mesure du puy de Dôme se trouve à une altitude permettant, selon les conditions météorologiques, d'échantillonner des masses d'air de la couche limite ou de la troposphère libre.

Sjorgen et al, (2008) ont étudié les propriétés hygroscopiques au sommet du Jungfraujoch, un massif des Alpes suisses qui culmine à 3580 mètres d'altitude, pendant plusieurs saisons. En période hivernale et à une humidité relative de 85%, les facteurs de grossissement hygroscopiques moyens sont de 1.33 ± 0.09 à $D_0=50\text{nm}$ et 1.40 ± 0.10 à $D_0=100\text{nm}$. D'après les humidogrammes que les auteurs ont réalisés, ces valeurs seraient proches de 1.45 et 1.6 pour $D_0=50\text{nm}$ et 100nm respectivement, si l'on était à une l'humidité relative de 90%. Ces valeurs sont très proches de celles que nous avons mesurées au puy de Dôme en hiver.

Pendant la période estivale au sommet du Jungfraujoch, Sjorgen et al, (2008) ont mesuré des facteurs de grossissement moyens de 1.26 ± 0.09 à $D_0=50\text{nm}$ et 1.29 ± 0.08 à $D_0=100\text{nm}$ à $\text{RH}=85\%$. D'après les humidogrammes que les auteurs ont réalisés, ces

valeurs seraient proches de 1.35 et 1.40 pour $D_0=50\text{nm}$ et 100nm respectivement, si l'on était à une l'humidité relative de 90%. Ces valeurs sont, comme pour l'hiver, très proches des valeurs moyennes de l'hygroscopicité que nous avons mesurées au PDD, à savoir ≈ 1.35 à 25nm et ≈ 1.5 à 110nm . Bien que le Jungfraujoch soit à une altitude plus élevée que le puy de Dôme, et donc moins influencé par l'advection d'aérosols de couche limite en été, cet effet ne semble pas avoir beaucoup d'impact sur l'hygroscopicité moyenne de l'aérosol.

Concernant les différentes fractions en nombre, que l'on peut observer sur le Tableau 34, on remarque que :

- les fractions en nombre du mode hydrophobe sont relativement faibles ($2\% < \text{FN1} < 18\%$ à 25nm et $8\% < \text{FN1} < 17\%$ à 110nm). Ce mode n'apparaît pas en hiver à 25nm et est nettement plus faible à 110nm , ce qui est en accord avec le phénomène de convection présent uniquement en été et qui apporte des nouvelles particules, hydrophobes.
- le mode légèrement hygroscopique est assez important à 25nm ($46\% < \text{FN2} < 68\%$) mais plus minoritaire à 110nm ($9\% < \text{FN2} < 25\%$).
- le mode hygroscopique est relativement variable ($12\% < \text{FN3} < 52\%$ à 25nm et $31\% < \text{FN3} < 74\%$ à 110nm).
- le mode très hygroscopique est minoritaire à 25nm ($\text{FN4}=8\%$) mais plus important à 110nm ($\text{FN4}=40\%$). Il apparaît principalement en hiver, ce qui est également en accord avec l'absence de convection pendant cette période. On l'observe également au mois de mai, mais sa fraction en nombre est très faible ($\text{FN4}=2\%$ et 6% à 25nm et 110nm).
- à 25nm , la principale variation des fractions en nombre est visible entre janvier et mai 2009. On remarque en effet l'apparition d'un mode hydrophobe, une augmentation de la fraction en nombre du mode légèrement hygroscopique (FN2 passe 48% à 68%), une diminution de celle du mode hygroscopique (FN3 passe de 44% à 12%) et une diminution de la fraction en nombre du mode très hygroscopique.
- à 110nm , la principale différence s'observe entre septembre et janvier. En effet, la fraction en nombre du mode hydrophobe diminue (FN1 passe 17% à

8%), celle du mode légèrement hygroscopique augmente (FN2 passe 9% à 21%), celle du mode hygroscopique diminue (FN3 passe 74% à 31%) et le mode très hygroscopique apparaît.

Enfin, ces mesures nous permettent de confirmer que l'hygroscopicité mesurée au sommet du puy de Dôme (zone de fond) est plus importante que celle que nous avons pu mesurer en zone source pendant les campagnes FORMES. En effet, nous avons mesuré une hygroscopicité moyenne de l'ordre de 1.4 à 25nm et 1.6 à 110nm. Or les mesures que nous avons réalisées à Marseille ($GF_{\text{moyen}} \approx 1.15$ et 1.35 à 25 nm et à 100nm, respectivement) et à Grenoble $GF_{\text{moyen}} \approx 1.25$ et 1.45 à 25 nm et à 100nm, respectivement) présentent des résultats nettement inférieurs.

4.2.5. Comparaison entre les mesures réalisées en hiver et celles obtenues en été

Nous allons maintenant détailler plus précisément les résultats que nous avons obtenus, notamment lors des mois septembre 2008, janvier et mai 2009. Nous avons choisi ces périodes afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus lors des campagnes FORMES. A l'aide des données météorologiques (conditions synoptiques), nous allons essayer de classer les différentes masses d'air en fonction de leur origine afin de voir si le comportement hygroscopique de l'aérosol mesuré au sommet du puy de Dôme dépend de ce paramètre. Nous étudierons également la variabilité journalière de l'hygroscopicité.

4.2.5.1. Campagne du mois de janvier 2009

Les Figures 47 et 48 présentent les résultats obtenus lors des mesures en hygroscopicité au mois de janvier 2009 au sommet du puy de Dôme à $D_0=25\text{nm}$ et 110nm. Comme nous l'avons présenté dans le paragraphe précédant, les résultats que nous avons obtenus nous ont amené à mettre en évidence la présence de trois ou quatre modes hygroscopiques. Nous avons représenté ces modes sur les figures suivantes.

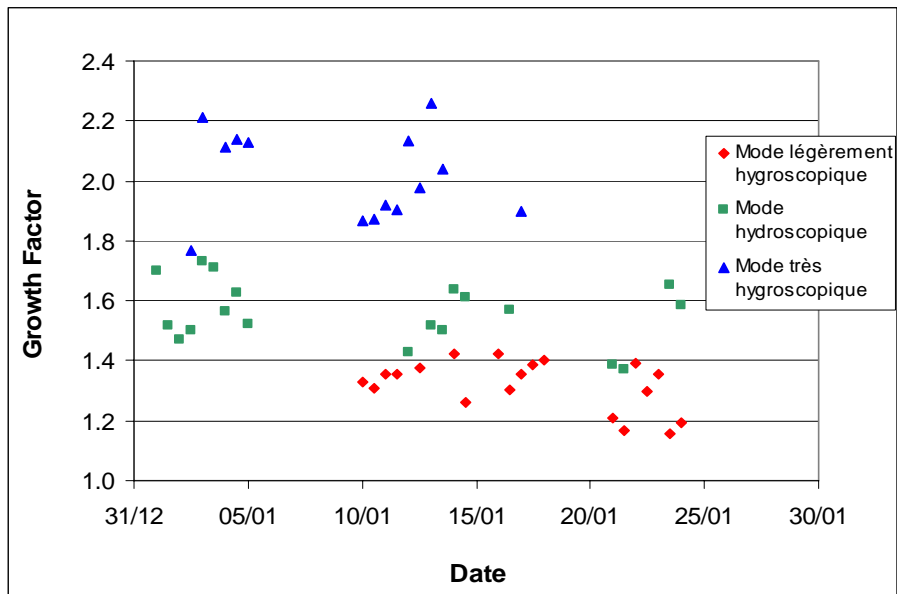


Figure 47 : Mesures d'hygroscopicité à $D_0=25\text{nm}$ au sommet du puy de Dôme en janvier 2009. Répartition de ces mesures en fonction de plusieurs modes hygroscopiques.

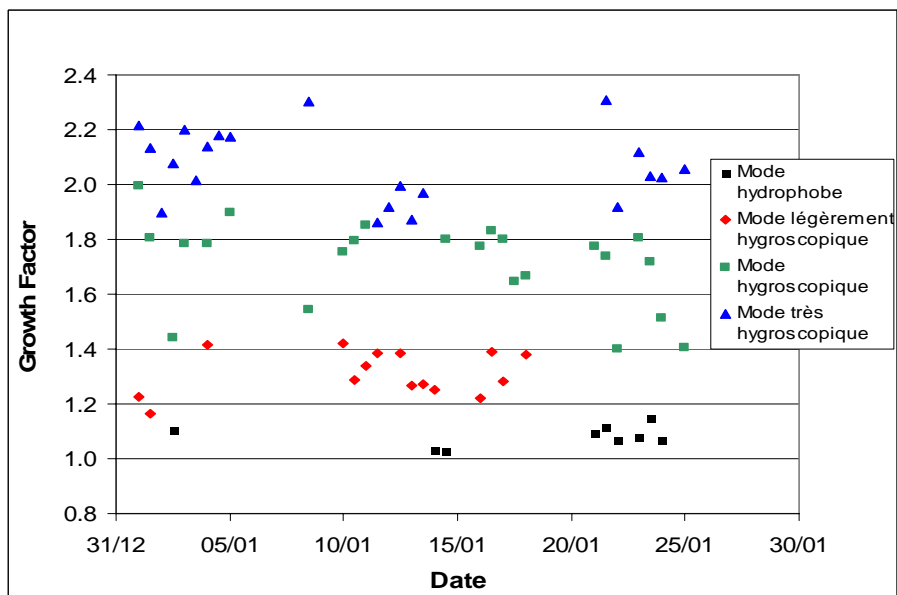


Figure 48 : Mesures d'hygroscopicité à $D_0=110\text{nm}$ au sommet du puy de Dôme en janvier 2009. Répartition de ces mesures en fonction de plusieurs modes hygroscopiques.

La Figure 49 présente le spectre granulométrique journalier moyen et la concentration totale mesurés par le SMPS lors du mois de janvier 2009. Cette figure nous permet de voir que la concentration particulaire varie peu au cours de la journée, comparée à ce que l'on pourrait observer en été. On remarque également la formation d'un panache de petites

particules (phénomène de nucléation) à partir de 12h00. Ce phénomène est cependant moins marqué en hiver qu'en été.

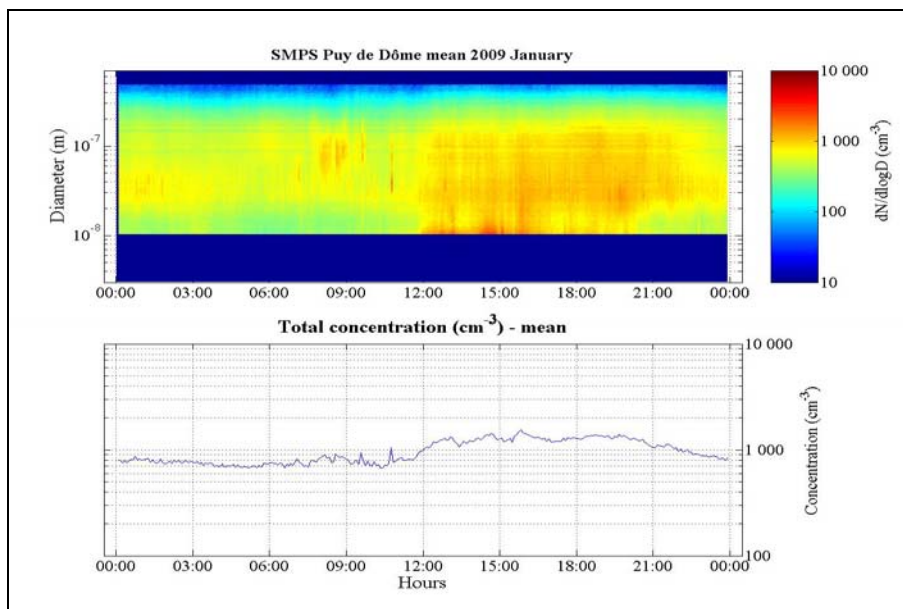


Figure 49 : Spectre granulométrique journalier moyen et concentration totale mesurés lors du mois de janvier 2009.

L'étude de la variabilité Jour/Nuit, présentée sur le Tableau 35, ne montre pas de différence significative. Les facteurs de grossissement varient très peu, de même que les fractions en nombre des différentes modes. Cela est certainement lié à la position et plus particulièrement son altitude (1465 mètres) de la station de mesure.

	Mode 1		Mode 2		Mode 3		Mode 4	
	GF1	NF1	GF2	NF2	GF3	NF3	GF4	NF4
D₀ =25nm Jour (09h00-15h00)	-	-	1.29±0.08	50%±46%	1.56±0.10	42%±43%	1.95±0.13	7%±16%
D₀ =25nm Nuit (00h00-06h00)	-	-	1.34±0.08	46%±44%	1.55±0.11	46%±44%	2.07±0.15	8%±13%
D₀ =110nm Jour (09h00-15h00)	1.10±0.05	8%±16%	1.31±0.09	22%±31%	1.70±0.13	31%±34%	2.09±0.14	39%±37%
D₀ =110nm Nuit (00h00-06h00)	1.07±0.02	7%±15%	1.31±0.08	21%±26%	1.73±0.18	31%±28%	2.05±0.13	41%±38%

Tableau 35 : Variabilité Jour/Nuit des mesures d'hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en janvier 2009.

Nous allons maintenant présenter les résultats en fonction des conditions synoptiques. La Figure 50 présente les différents types de rétrotrajectoires que nous avons pu observer dont le point source se trouve au sommet du puy de Dôme. La courbe rouge représente la rétrotrajectoire à 00h00 et la courbe bleue celle à 12h00.































Janvier 2009	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Condition synoptique														
Janvier 2009	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
Condition synoptique														
Légende :  Masse d'air continental  Masse d'air méditerranéen  Masse d'air océanique														

Tableau 36 : Origine des masses d'air (rétrotrajectoires calculées à l'aide d'HYSPLIT) qui sont arrivées au sommet du puy de Dôme en janvier 2009 à 00h00 et 12h00.

Le Tableau 36 répertorie l'origine des différentes masses d'air dont l'hygroscopicité a été étudiée lors de leur passage au sommet du puy de Dôme. On voit sur ce tableau qu'il y a peu, voire pas, de variabilité au cours d'une journée. On remarque plutôt la présence de périodes relativement longues (5 à 10 jours) brièvement entrecoupées. Entre le 06 janvier et le 13 janvier par exemple, la station subit une forte influence continentale, entrecoupée les 08 et 09 janvier d'une influence méditerranéenne. On observe une longue période d'influence océanique entre le 18 et le 27 janvier. La fin du mois est ensuite à nouveau sous influence continentale.

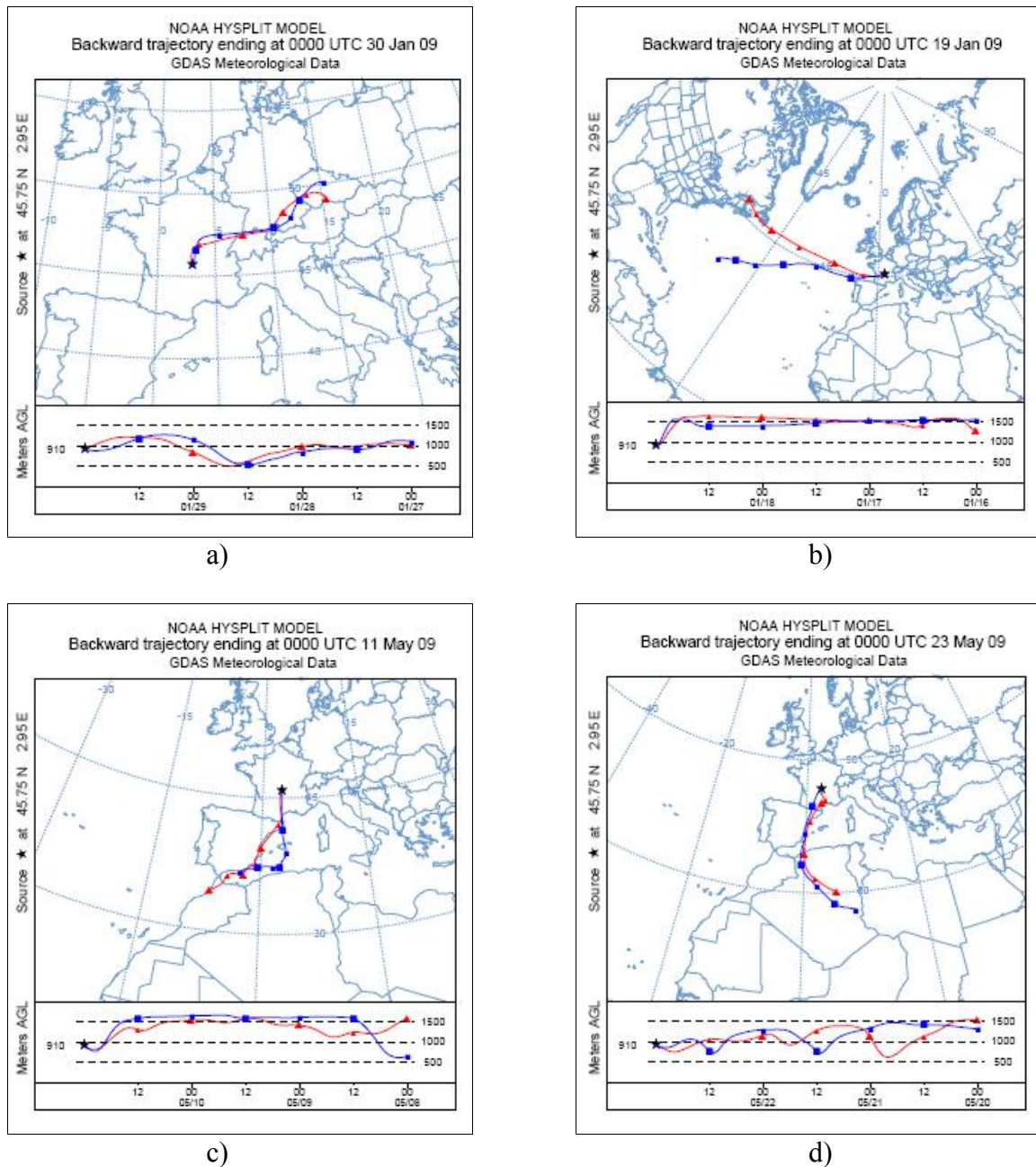


Figure 50 : Rétrotrajectoires types de masses d'air a) continental, b) océanique, c) méditerranéen et d) saharien.

En couplant les données d'hygroscopicité et les rétrotrajectoires que nous avons calculées, nous pouvons déterminer si les conditions synoptiques ont une influence sur l'hygroscopicité des particules. Le Tableau 37 présente les résultats en hygroscopicité en fonction des conditions synoptiques.

	Mode 1		Mode 2		Mode 3		Mode 4	
	GF1	FN1	GF2	FN2	GF3	FN3	GF4	FN4
D₀ =25nm Continental	-	-	1.36±0.04	64%±43%	1.51±0.05	29%±44%	2.00±0.13	7%±10%
D₀ =25nm Méditerranéen	-	-	-	-	-	-	-	-
D₀ =25nm Océanique	-	-	1.27±0.10	64%±36%	1.54±0.13	36%±36%	-	-
D₀ =110nm Continental	-	-	1.33±0.07	40%±28%	1.78±0.08	34%±34%	1.97±0.11	26%±35%
D₀ =110nm Méditerranéen	-	-	-	-	1.54	92%	2.30	8%
D₀ =110nm Océanique	1.08±0.04	24%±19%	1.31±0.09	10%±21%	1.65±0.16	31%±25%	2.08±0.13	34%±37%

Tableau 37 : Variabilité de l'hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en janvier 2009 en fonction des conditions synoptiques.

On observe dans ce tableau l'impact des conditions synoptiques sur les propriétés hygroscopiques des particules mesurées au sommet du puy de Dôme en janvier 2009. Les principales remarques que nous pouvons faire concernant ces résultats sont :

- les particules du mode Aitken ne semblent pas très sensibles aux conditions synoptiques. Seule la présence d'une mode très hygroscopique dans les masses d'air continental, et non dans les autres masses d'air, les démarque. A $D_0=25\text{nm}$, il n'est pas évident que ces particules très hygroscopiques soient associées à la présence de NaCl, car elles ne sont présentes qu'à très faible concentration à cette taille. Ce mode pourrait être alors expliqué par la nucléation d'acide sulfurique. Dans toutes les masses d'air l'aérosol est dominé par des particules peu hygroscopiques (FN2=64%). Si les particules de 25 nm les moins hygroscopiques représentent des particules de combustion, celles-ci ont déjà subi des modifications conséquentes de leur hygroscopicité puisque les facteurs de grossissement sont de l'ordre de 1.3.

- les particules du mode accumulation sont plus sensibles aux conditions synoptiques. Ainsi, seules les masses d'air océanique contiennent des aérosols hydrophobes. Cette présence de particules peut être due au relief, car le plateau qui précède le puy de Dôme est plus haut du côté ouest que du côté est. D'autre part, on trouve la présence du mode très hygroscopique de manière plus marquée pour les masses d'air continental et océanique (FN4=26% et FN4=34% respectivement). Si la présence de sels de mer peut expliquer ce mode dans les masses d'air océaniques (car la chimie de l'aérosol montre

que l'on retrouve du sel de mer dans ces masses d'air (Sellegrì et al. 2003, Bourcier, 2009), il est beaucoup plus surprenant dans les masses d'air continental. Les masses d'air continental contiennent toutefois la plus grande proportion d'aérosols peu hygroscopiques (FN2=40%), ce qui est attendu pour les masses d'air les plus polluées. Les masses d'air méditerranéen contiennent un aérosol presque exclusivement en mélange interne (FN3=92%), témoignant d'un impact important du transport longue distance et du peu de sources additionnelles à ce transport longue distance pour ces masses d'air.

- le mode hygroscopique représente le tiers de la population dans les masses d'air continental (34%) et océanique (31%) respectivement. Il est donc toujours très présent quelque soit la masse d'air, ce qui est cohérent avec la présence d'aérosol « âgés » sur les sites de fond.

Sur la base de ces résultats, nous avons reconstruit les spectres moyens de l'hygroscopicité des particules en fonction des conditions synoptiques. Ces spectres sont présentés sur les Figures 51 et 52 et montrent les spectres moyens en fonction des différents types de masse d'air à $D_0=25\text{nm}$ et 110nm pour le mois de janvier 2009.

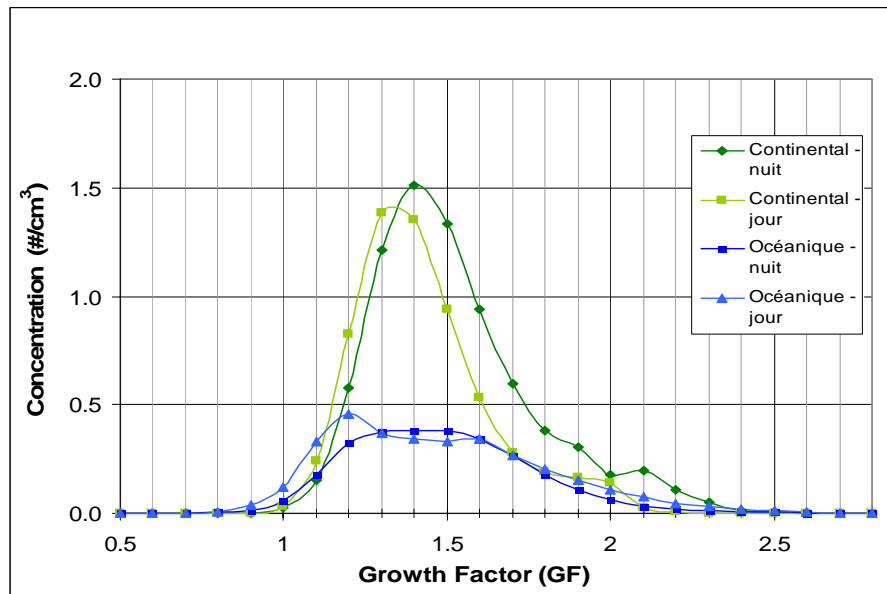


Figure 51 : Spectres moyens en hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en fonction du type de masse d'air en janvier 2009 à $D_0=25\text{nm}$.

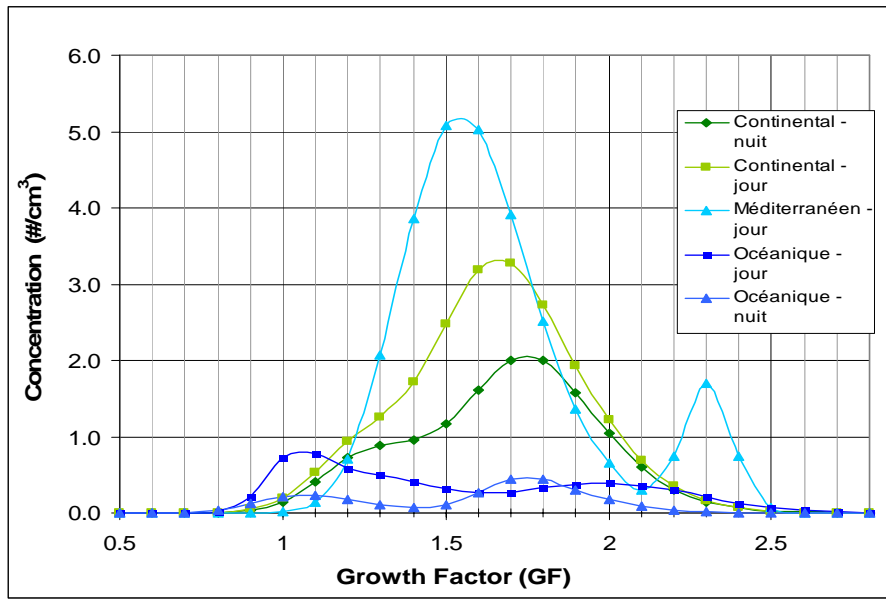


Figure 52 : Spectres moyens en hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en fonction du type de masse d'air en janvier 2009 à $D_0=110\text{nm}$.

Ces figures nous permettent de voir que la concentration en particules est globalement plus faible à $D_0=25\text{nm}$ qu'à 110nm et plus faible pour les masses d'air d'origine océanique comparée aux autres types de masse d'air. On perçoit également plus clairement les différences qui peuvent exister entre les mesures réalisées en journée et celles faites pendant la nuit. On remarque notamment que l'aérosol est légèrement plus hydrophobe en journée par rapport aux mesures nocturnes.

4.2.5.2. Campagne du mois de mai 2009

Nous allons maintenant présenter les résultats que nous avons obtenus lors des mesures réalisées au cours du mois de mai 2009. Tout comme en janvier, nous avons classé ces différents résultats selon quatre modes hygroscopiques. Ces derniers sont présentés sur les Figures 53 et 54.

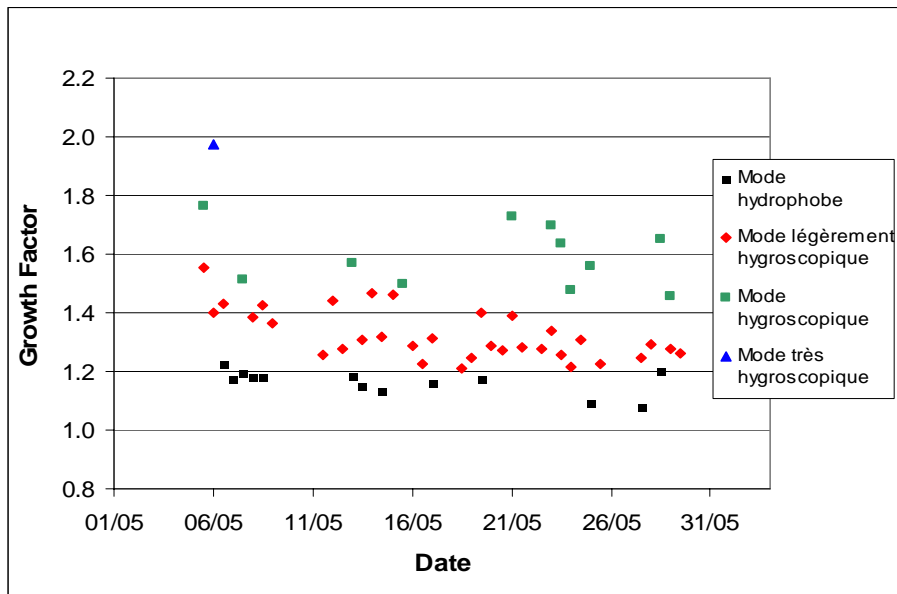


Figure 53 : Mesures d'hygroscopicité à $D_0=25\text{nm}$ au sommet du puy de Dôme en mai 2009.

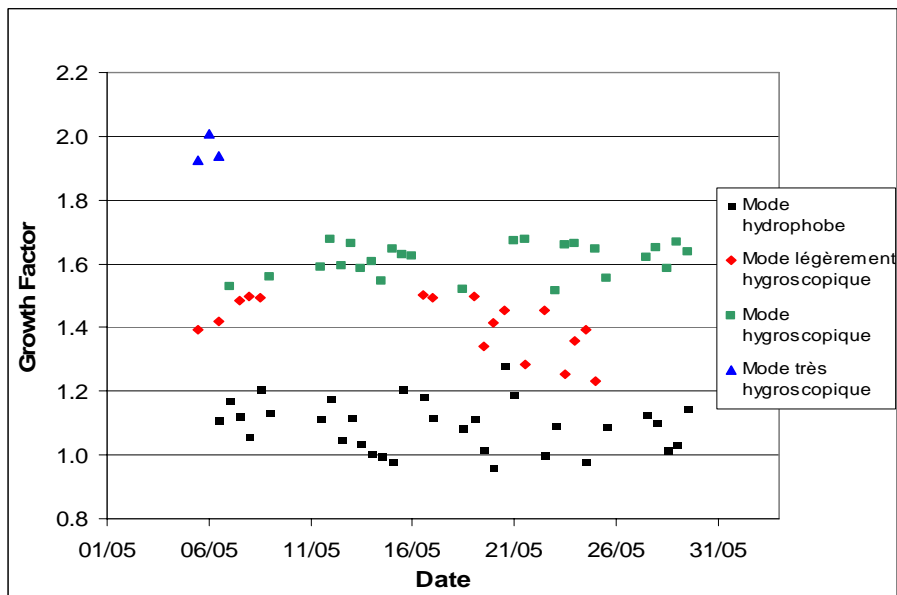


Figure 54 : Mesures d'hygroscopicité à $D_0=110\text{nm}$ au sommet du puy de Dôme en mai 2009.

La première différence que l'on peut observer, si l'on compare ces figures avec celles obtenues en janvier, c'est la présence d'un mode hydrophobe. On observe en effet ce mode une majeure partie du temps durant le mois de mai alors que nous ne l'avions observé qu'à une dizaine de reprise en janvier, et uniquement à 110nm. La présence de ces particules hydrophobes à cette altitude est sans doute liée à la hauteur de la couche limite qui

augmente en été et qui par convection, favorise l'apport de particules relativement jeunes et donc plus hydrophobes. Le facteur de grossissement varie de 1.08 à 1.97 à $D_0=25\text{nm}$ et de 0.96 à 2.01 pour $D_0=110\text{nm}$.

Les travaux de Sjorgen et al, (2008) présentent également des mesures réalisées pendant la période estivale au sommet du Jungfraujoch. A 85% d'humidité relative, ils ont mesuré des facteurs de grossissement moyens de 1.26 ± 0.09 à $D_0=50\text{nm}$ et 1.29 ± 0.08 à $D_0=100\text{nm}$. D'après les humidogrammes que les auteurs ont réalisés, ces valeurs seraient proches de 1.35 et 1.40 pour $D_0=50\text{nm}$ et 100nm respectivement, si l'on était à une l'humidité relative de 90%. Ces valeurs semblent assez proches des valeurs moyennes de l'hygroscopicité que nous avons calculées, à savoir ≈ 1.35 à 25nm et ≈ 1.5 à 110nm .

L'étude de la variabilité Jour/Nuit, présentée sur le Tableau 38, montre plus de différences jour/nuit que pour les mesures effectuées en hiver. En effet, on observe que les fractions en nombre des modes hydrophobes et légèrement hygroscopiques augmentent (hausse de 3% à 13% selon les modes et la taille initiale) la journée par rapport à la nuit. Les différences sont plus marquées pour le mode Aitken. Cette hausse est cohérente avec l'apport de nouvelles petites particules en journée depuis la couche limite.

	Mode 1		Mode 2		Mode 3		Mode 4	
	GF1	NF1	GF2	NF2	GF3	NF3	GF4	NF4
$D_0=25\text{nm}$ Jour (09h00-15h00)	1.17 ± 0.05	$24\%\pm35\%$	1.31 ± 0.09	$70\pm40\%$	1.61 ± 0.11	$7\pm22\%$	-	-
$D_0=25\text{nm}$ Nuit (00h00-06h00)	1.16 ± 0.04	$11\%\pm28\%$	1.34 ± 0.08	$67\pm42\%$	1.58 ± 0.11	$17\pm32\%$	1.97	$5\%\pm21\%$
$D_0=110\text{nm}$ Jour (09h00-15h00)	1.10 ± 0.08	$19\%\pm21\%$	1.41 ± 0.08	$28\%\pm34\%$	1.60 ± 0.05	$47\pm42\%$	1.93 ± 0.01	$6\%\pm20\%$
$D_0=110\text{nm}$ Nuit (00h00-06h00)	1.09 ± 0.07	$15\%\pm21\%$	1.42 ± 0.11	$21\%\pm37\%$	1.62 ± 0.06	$58\%\pm41\%$	2.01	$6\%\pm24\%$

Tableau 38 : Variabilité Jour/Nuit des mesures d'hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en mai 2009.

Ces particules peuvent être amenées soit par convection (particules de pollution) soit par nucléation. La nucléation produit en effet des particules de petite taille (25nm par exemple) en journée, ce qui accentuerait l'augmentation de la fraction hydrophobe en journée. Ces particules issues de la nucléation seraient donc principalement composées de matière organique, généralement hydrophobe.

Il aurait été intéressant de vérifier cette hypothèse en observant les données SMPS comme pour le mois de janvier. Cependant, il n'y a pas de données disponibles pour le mois de mai 2009. On peut néanmoins se baser sur les résultats présentés sur la Figure 57 qui présente le spectre granulométrique journalier moyen et concentration totale mesurés lors du mois de septembre 2008. On voit sur cette figure que la concentration particulaire est plus élevée et plus variable qu'au mois de janvier 2009 (voir Figure 49). On observe également que le phénomène de nucléation est plus marqué, ce qui confirme la seconde hypothèse

Nous allons maintenant présenter les résultats en fonction des conditions synoptiques. A l'aide des rétrotrajectoires calculées avec HYSPLIT, nous avons reporté sur le Tableau 39 les types de masse d'air dont l'hygroscopicité a été étudiée lors de leur passage au sommet du puy de Dôme.

Mai 2009	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Condition synoptique	Continental	Continental	Continental	Océanique	Océanique	Océanique	Océanique	Continental	Continental	Méditerranéen	Méditerranéen	Méditerranéen	Saharien	Saharien
Mai 2009	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Condition synoptique	Océanique	Océanique	Océanique	Océanique	Continental	Continental	Continental	Océanique	Continental	Saharien	Saharien	Saharien	Saharien	Océanique
Légende : <div> <div>Continental</div> <div>Méditerranéen</div> <div>Océanique</div> <div>Saharien</div> </div>														

Tableau 39 : Origine des masses d'air (rétrotrajectoires calculées à l'aide d'HYSPLIT) qui sont arrivées au sommet du puy de Dôme en mai 2009 à 00h00 et 12h00.

Par rapport au Tableau 36 (janvier 2009), on observe de la même manière qu'il y a peu voire pas de variabilité au cours d'une journée. Au contraire nous observons une

succession de périodes dominées par tel ou tel type de masse d'air. Cependant, ces périodes sont moins longues que les celles enregistrées en janvier 2009. Cela peut s'expliquer par le fait qu'en hiver, les conditions météorologiques (notamment la température plus froide) favorisent une certaine stabilisation/blocage du système météorologique. L'autre différence notable, c'est la présence à deux reprises de conditions synoptiques dominées par des masses d'air d'origine saharienne. Un exemple de rétrotrajectoire type d'origine saharienne est présenté sur la Figure 50 d).

En couplant les données d'hygroscopicité aux rétrotrajectoires que nous avons calculées, nous pouvons déterminer si les conditions synoptiques ont une influence sur l'hygroscopicité des particules. Le Tableau 40 présente les résultats en hygroscopicité en fonction des conditions synoptiques.

	Mode 1		Mode 2		Mode 3		Mode 4	
	GF1	FN1	GF2	FN2	GF3	FN3	GF4	FN4
D₀ =25nm Continental	1.17±0.02	21%±32%	1.35±0.06	76%±31%	1.73	2%±7%	-	-
D₀ =25nm Méditerranéen	-	-	1.26	100%	-	-	-	-
D₀ =25nm Océanique	1.17±0.06	28%±41%	1.33±0.11	57%±46%	1.59±0.15	8%±27%	1.97	6%±24%
D₀ =25nm Saharien	1.14±0.05	4%±7%	1.32±0.09	72%±42%	1.59±0.08	25%±29%	-	-
D₀ =110nm Continental	1.09±0.11	15%±19%	1.44±0.06	54%±45%	1.59±0.07	31%±46%	-	-
D₀ =110nm Méditerranéen	1.11	16%	-	-	1.59	84%	-	-
D₀ =110nm Océanique	1.12±0.06	27%±28%	1.44±0.08	20%±26%	1.61±0.06	37%±42%	1.96±0.04	17%±34%
D₀ =110nm Saharien	1.07±0.06	8%±7%	1.31±0.08	19%±33%	1.62±0.05	74%±29%	-	-

Tableau 40 : Variabilité de l'hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en mai 2009 en fonction des conditions synoptiques.

Ces résultats montrent que, comme en situation hivernale, les conditions synoptiques peuvent jouer un rôle prépondérant sur le caractère hygroscopique des aérosols. De plus, on observe que :

- si l'on compare ces résultats avec ceux présentés dans le Tableau 37 (janvier 2009), on voit clairement que le mode hydrophobe, très peu représenté en hiver (masse d'air

océanique à 110nm uniquement), est nettement plus présent en été. Au contraire, le mode très hygroscopique a diminué (pour les masses d'air océanique) comparativement à l'hiver, et a disparu pour les autres types de masses d'air. Sur les deux périodes, on remarque que le mode légèrement hygroscopique reste dominant à 25nm alors que le mode hygroscopique demeure prépondérant à 110nm.

- les particules du mode Aitken sont plus sensibles aux conditions synoptiques en été qu'en hiver. Ceci est sans doute dû à l'advection de particules de cette taille en journée en été. On constate que les particules du mode Aitken qui apparaissent en été sont plus hydrophobes dans les masses d'air océanique et continental. A nouveau, seules les masses d'air océanique contiennent un mode très hygroscopique. Venzac (2008) a trouvé une légère dominance des événements de nucléation dans les masses d'air océanique par rapport aux autres conditions synoptiques, qui appuierait une nucléation d'acide sulfurique. Toutefois, ces particules très hygroscopiques ne représentent que 6% de la population alors que les événements de nucléation créent une fraction plus importante du mode Aitken, et l'on doit donc également faire intervenir d'autres précurseurs gazeux.

Sur la base de ces résultats, nous avons reconstruit les spectres moyens de l'hygroscopicité des particules en fonction des conditions synoptiques. Les Figure 55 et 56 présentent les spectres moyens en fonction des différents types de masse d'air à $D_0=25\text{nm}$ et 110nm pour le mois de mai 2009. On observe comme en janvier que la concentration est plus importante à $D_0=110\text{nm}$ qu'à 25nm . De même, la concentration en particules est plus faible pour les masses d'air d'origine océanique, surtout à $D_0=110\text{nm}$. Les différences entre les mesures réalisées la nuit et celles faites en journée sont les plus marquées pour les masses d'air saharien dans le mode Aitken, et océanique dans le mode accumulation.

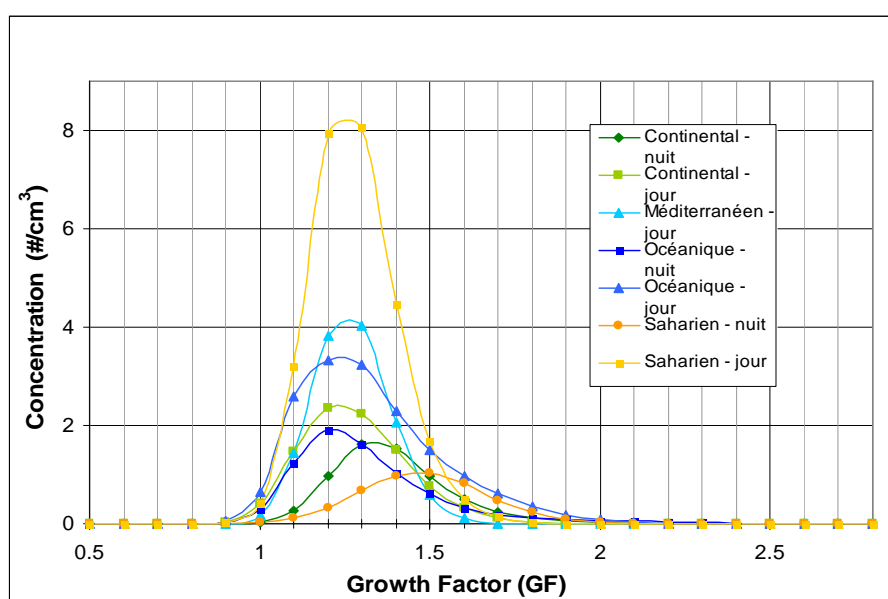


Figure 55 : Spectres moyens en hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en fonction du type de masse d'air en mai 2009 à $D_0=25\text{nm}$.

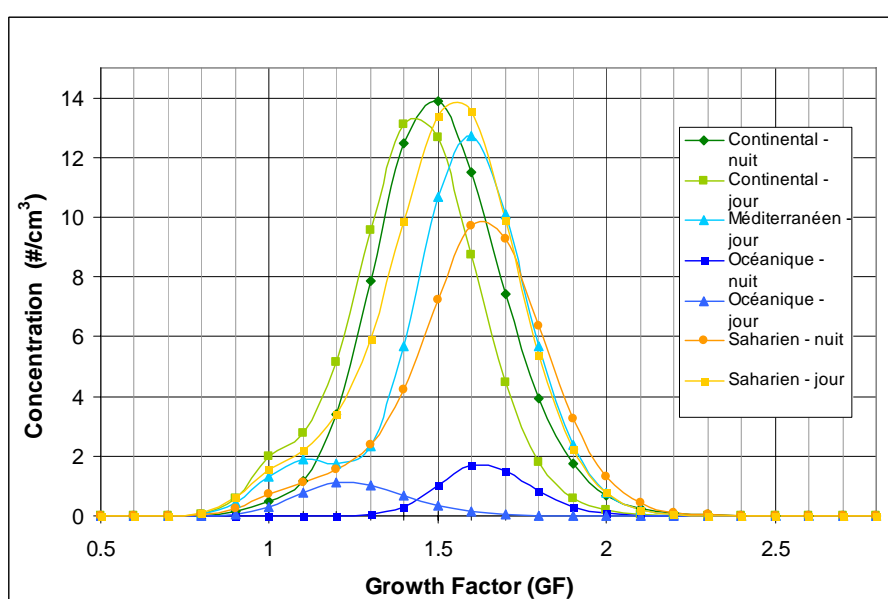


Figure 56 : Spectres moyens en hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en fonction du type de masse d'air en mai 2009 à $D_0=110\text{nm}$.

4.2.6. Campagne du mois de septembre 2008

Dans ce chapitre, nous allons maintenant présenter les résultats que nous avons obtenus lors d'une campagne de mesure intensive que nous avons réalisée au puy de Dôme dans le cadre du programme EMEP. Le programme EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) est un programme scientifique européen qui a pour but de mettre en place une coopération internationale afin de résoudre les problèmes de pollutions atmosphériques transfrontalières. Lors de cette campagne, des mesures chimiques (AMS) sont venues compléter des mesures de météorologie classiques, des mesures de granulométrie (SMPS : Scanning Mobility Particle Sizer), des mesures d'hygroscopicité (HTDMA).

4.2.6.1. Granulométrie et concentration de l'aérosol

La Figure 57 présente le spectre granulométrique journalier moyen et la concentration totale mesurés lors du mois de septembre 2008. Ces résultats nous permettent d'obtenir des informations sur la distribution granulométrique de l'aérosol entre 10 et 500nm ainsi que sur la concentration totale en particules (courbe bleue). Sur cette figure, on observe clairement une hausse de la concentration en milieu de journée de la concentration particulaire (entre 1000 et 10000 particules par cm^3). Les données en granulométrie corroborent ces résultats. On remarque en effet la formation d'un panache de petites particules (entre 10 et 40nm) à partir de la mi-journée. A l'intérieur de ce panache, qui est lié au phénomène de nucléation, les particules vont peu à peu grossir par condensation et agglomération pour venir alimenter la population de particules plus grosses (80 à 400nm).

Comme nous l'avons déjà dit auparavant, cette figure montre que la concentration particulaire moyenne est plus importante à cette période qu'en janvier. Nous voyons également sur cette figure que les tailles choisies pour l'étude de l'hygroscopicité de l'aérosol (25 et 110nm), représentées par les deux traits noirs, sont représentatives des modes principaux (Aitken et accumulation).

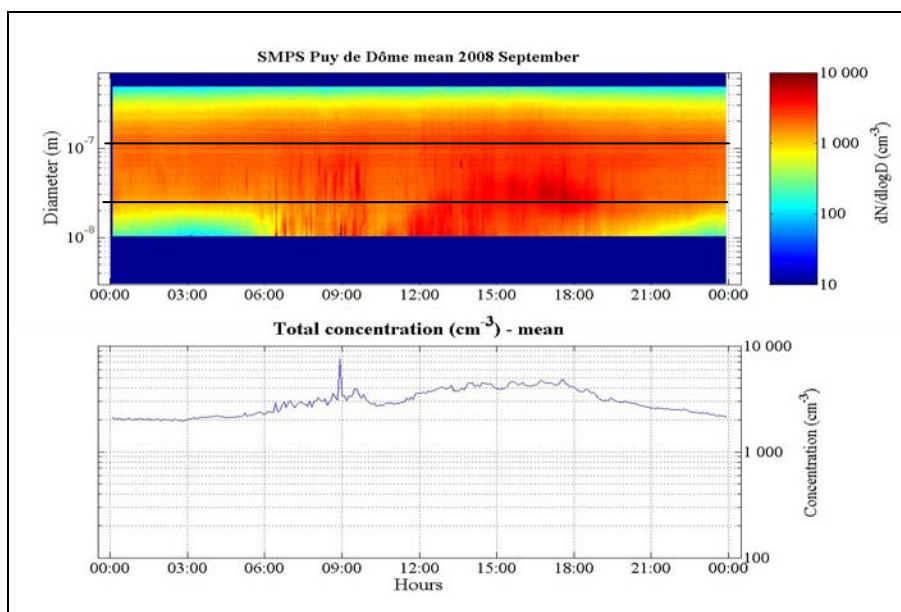


Figure 57 : Spectre granulométrique journalier moyen et concentration totale mesurés lors du mois de septembre 2008.

4.2.6.2. Comportement hygroscopique de l'aérosol

Les Figures 58 et 59 présentent les résultats en hygroscopicité obtenus en septembre 2008 au sommet du puy de Dôme. Nous avons répartis les données selon trois modes hygroscopiques. La présence de plusieurs modes sur ces résultats nous indique que l'aérosol étudié se trouve dans un état de mélange externe.

Les valeurs moyennes de ces modes ont été reportées dans le Tableau 41. Le premier mode est relativement hydrophobe et présente des valeurs de $GF1=1.08\pm0.05$ à $D_0=25\text{nm}$ et 1.07 ± 0.06 à $D_0=110\text{nm}$. Le second mode, intermédiaire, se situe autour de $GF2=1.30\pm0.07$ pour les deux taille de particules. Enfin, le troisième mode, hygroscopique, présente des valeurs de $GF3=1.55\pm0.08$ à $D_0=25\text{nm}$ et 1.64 ± 0.11 à $D_0=110\text{nm}$.

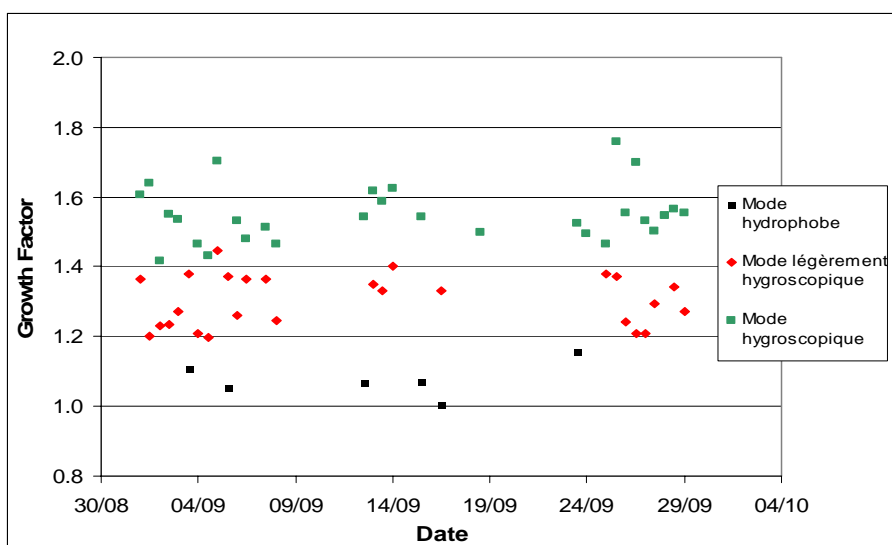


Figure 58 : Mesures d'hygroscopicité à $D_0=25\text{nm}$ au sommet du puy de Dôme lors de la campagne EMEP.

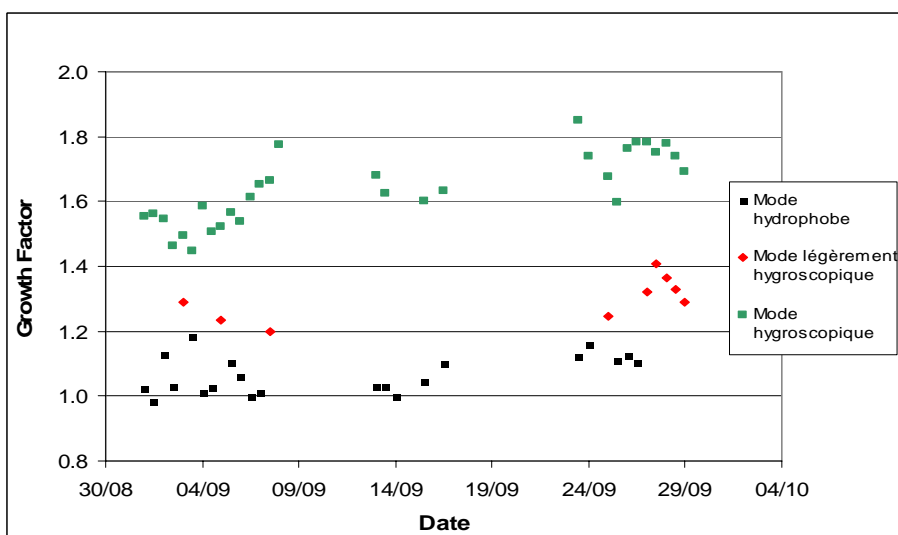


Figure 59 : Mesures d'hygroscopicité à $D_0=110\text{nm}$ au sommet du puy de Dôme lors de la campagne EMEP.

	Mode 1		Mode 2		Mode 3	
	GF1	NF1	GF2	NF2	GF3	NF3
$D_0=25\text{nm}$	1.08 ± 0.05	$2 \pm 7\%$	1.30 ± 0.07	$46 \pm 36\%$	1.55 ± 0.08	$52 \pm 36\%$
$D_0=110\text{nm}$	1.07 ± 0.06	$17 \pm 21\%$	1.30 ± 0.07	$9 \pm 17\%$	1.64 ± 0.11	$74 \pm 20\%$

Tableau 41 : Facteur de grossissement et fraction en nombre des différents modes mesurés en hygroscopicité en septembre 2008 au sommet du puy de Dôme lors de la campagne EMEP.

L'analyse de la fraction en nombre des différents modes semble indiquer que le mode hydrophobe est relativement minoritaire ($NF1=2\pm7\%$ à $D_0=25\text{nm}$ et $17\pm21\%$ à $D_0=110\text{nm}$). A 110nm , c'est le mode hygroscopique qui domine plus particulièrement ($NF3=74\pm20\%$) alors qu'à 25nm , les modes intermédiaires et hygroscopiques sont assez équilibrés ($NF2=46\pm36\%$ et $NF3=52\pm36\%$).

Si l'on regarde plus précisément la variabilité jour/nuit, présentée sur le Tableau 42, on voit qu'il n'y a peu de différence au cours de la campagne. La seule différence notable, c'est l'absence de mode hydrophobe pendant la nuit à 25nm . Cela semble en accord avec l'absence de particules de pollution (suies) pendant la nuit.

	Mode 1		Mode 2		Mode 3	
	GF1	FN1	GF2	FN2	GF3	FN3
$D_0=25\text{nm}$ Jour (09h00-15h00)	1.08 ± 0.05	$4\pm8\%$	1.31 ± 0.07	$54\pm38\%$	1.56 ± 0.09	$42\pm38\%$
$D_0=25\text{nm}$ Nuit (00h00-06h00)	-	-	1.30 ± 0.08	$36\pm32\%$	1.54 ± 0.07	$64\pm32\%$
$D_0=110\text{nm}$ Jour (09h00-15h00)	1.07 ± 0.06	$17\pm14\%$	1.31 ± 0.11	$7\pm16\%$	1.63 ± 0.12	$76\pm14\%$
$D_0=110\text{nm}$ Nuit (00h00-06h00)	1.06 ± 0.06	$17\pm26\%$	1.29 ± 0.05	$11\pm19\%$	1.65 ± 0.10	$72\pm25\%$

Tableau 42 : Variabilité Jour/Nuit des mesures d'hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en septembre 2008.

La Tableau 43 répertorie l'origine des différentes masses d'air dont l'hygroscopicité a été étudiée lors de leurs passages au sommet du puy de Dôme lors de la campagne EMEP. La première quinzaine présente une certaine variabilité avec l'influence de plusieurs masses d'air (océanique, continentale, méditerranéenne et même un épisode saharien). La second quinzaine est quant à elle exclusivement dominée par des masses d'air de type continental.

Le Tableau 44 présente les résultats obtenus lors des mesures d'hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en fonction des conditions synoptiques lors de la campagne EMEP réalisée en septembre 2008.

Septembre 2008	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Condition synoptique														
Septembre 2008	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
Condition synoptique														
Légende : <div style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: #92d050; border: 1px solid black; margin-right: 5px;"></div> Masse d'air continental <div style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: #e0ffff; border: 1px solid black; margin-right: 5px; margin-left: 20px;"></div> Masse d'air méditerranéen <div style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: #add8e6; border: 1px solid black; margin-right: 5px; margin-left: 20px;"></div> Masse d'air océanique <div style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: #ffcc99; border: 1px solid black; margin-right: 5px; margin-left: 20px;"></div> Masse d'air saharien														

Tableau 43 : Origine des masses d'air (rétrotrajectoires calculées à l'aide d'HYSPLIT) qui sont arrivées au sommet du puy de Dôme en septembre 2008 à 00h00 et 12h00.

	Mode 1		Mode 2		Mode 3	
	GF1	FN1	GF2	FN2	GF3	FN3
D₀ =25nm Continental	1.08±0.06	4±9%	1.30±0.08	37±36%	1.55	60±39%
D₀ =25nm Méditerranéen	-	-	1.34	39%	1.57	61%
D₀ =25nm Océanique	1.07	1±2%	1.30±0.08	52±34%	1.53±0.08	48±33%
D₀ =110nm Continental	1.10±0.06	20±26%	1.33±0.06	9±16%	1.68±0.12	70±23%
D₀ =110nm Méditerranéen	-	-	1.33	31%	1.74	69%
D₀ =110nm Océanique	1.04±0.04	15±15%	1.24±0.05	9±20%	1.60±0.09	77±19%

Tableau 44 : Variabilité de l'hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en fonction des conditions synoptiques lors de la campagne EMEP.

Le peu de données obtenues pour les masses d'air méditerranéen ne permet pas d'avoir une bonne statistique. On note cependant que ces masses d'air ne semblent pas présenter de mode hydrophobe. Nous avons également observé l'absence de ce mode lors des mesures réalisées en janvier et mai 2009. A $D_0=25\text{nm}$, les différentes masses d'air ne présentent pas de différences significatives au niveau de l'hygroscopicité. A $D_0=110\text{nm}$, les masses d'air océanique présentent des modes sensiblement plus hydrophobes ($\text{GF1}=1.04\pm0.04$, $\text{GF2}=1.24\pm0.05$ et $\text{GF3}=1.60\pm0.09$) par rapport aux autres masses d'air

($GF1 \approx 1.10$, $GF2 \approx 1.33$ et $GF3 \approx 1.70$). De plus, les masses d'air méditerranéen semblent présenter un mode hygroscopique plus important ($GF3 = 1.74$) par rapport aux autres masses d'air ($GF3 = 1.68$ et 1.60).

A $D_0 = 25\text{nm}$, les fractions en nombre sont assez semblables pour les masses d'air continental et méditerranéen ($FN2 \approx 38\%$ et $FN3 \approx 60\%$). Les modes intermédiaires et hygroscopiques des masses d'air océanique sont plus équilibrés ($FN2 = 52\%$ et $FN3 = 48\%$). A $D_0 = 110$, ce sont les masses d'air continental et océanique qui présentent des similitudes ($FN1 \approx 17\%$, $FN2 \approx 9\%$ et $FN3 \approx 73\%$). Les masses d'air méditerranéen ont quant à elles un mode hygroscopique dominant ($FN3 = 69\%$) par rapport au mode intermédiaire ($FN2 = 31\%$).

Dans l'ensemble, les résultats obtenus lors de la campagne EMEP sont relativement similaires à ceux obtenus lors du mois de mai 2009. Il existe beaucoup plus de différence si l'on compare avec les résultats obtenus en janvier 2009. Cela semble logique aux vues des différences météorologiques qui existent entre la période hivernale et la période "estivale".

Les Figures 60 et 61 présentent les spectres moyens en fonction des différents types de masse d'air à $D_0 = 25\text{nm}$ et 110nm pendant la campagne EMEP. On observe comme lors des mesures précédentes que la concentration est plus importante à $D_0 = 110\text{nm}$ qu'à 25nm .

A $D_0 = 25\text{nm}$, on observe que globalement, les masses d'air d'origine océanique sont moins hygroscopiques que les masses d'air continental. Il est possible que les masses d'air océanique aient un temps de trajet au dessus du continent plus court que les masses d'air continentales. De ce fait, les particules de ces masses d'air sont moins soumises au "vieillissement". Cela pourrait expliquer une hygroscopicité plus faible que celle des masses d'air continental. On remarque également que les mesures réalisées pendant la nuit semblent sensiblement plus hygroscopiques que celles réalisées en journée. Cela semble lié à un apport de particules hydrophobes en journée issu de la convection des masses d'air polluées.

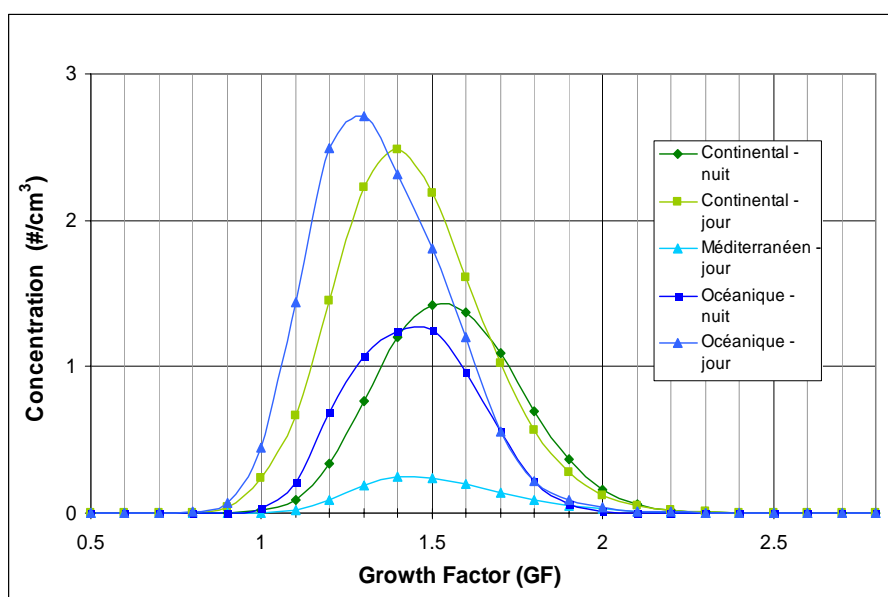


Figure 60 : Spectres moyens en hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en fonction du type de masse d'air à $D_0=25\text{nm}$ lors de la campagne EMEP.

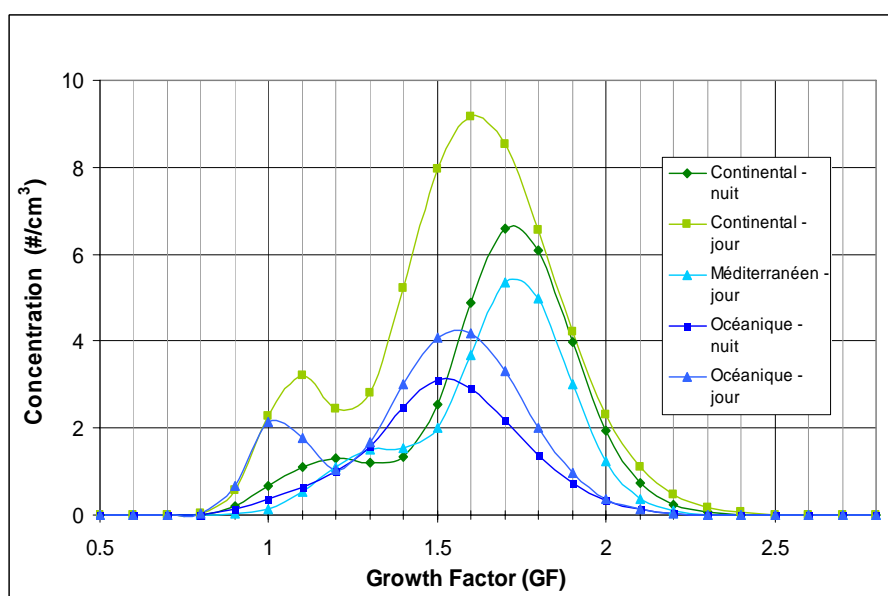


Figure 61 : Spectres moyens en hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en fonction du type de masse d'air à $D_0=110\text{nm}$ lors de la campagne EMEP.

A $D_0=110\text{nm}$, on observe clairement la domination du mode hygroscopique par rapport au mode hydrophobe. On remarque également que les données obtenues en journée sont plus hydrophobes que celle obtenues durant la nuit. Cela est nettement visible avec l'apparition d'un mode hydrophobe bien marqué sur les mesures de jour alors

qu'on ne l'observe pas (masse d'air océanique) ou très peu (masse d'air continentale) sur les mesures réalisées de nuit.

4.2.6.3. Synthèse des mesures réalisées au puy de Dôme

Tout d'abord, il apparaît clairement, aux vues de nos résultats, que l'aérosol atmosphérique étudié au niveau du puy de Dôme, en zone de fond, présente un état de mélange externe. En effet, toutes nos mesures ont montré la présence de 3 ou 4 modes aux comportements hygroscopiques différents. Les valeurs de ces modes sont relativement homogènes selon les saisons et découlent de notre manière de les classer. Nous avons mis en évidence :

- un mode hydrophobe ($1.07 < GF1 < 1.16$)
- un mode légèrement hygroscopique ($1.30 < GF2 < 1.41$)
- un mode hygroscopique ($1.55 < GF3 < 1.72$)
- un mode très hygroscopique ($1.96 < GF4 < 2.07$)

Ces résultats sont plus ou moins en accord avec ceux de Sjogren et al., (2008) au Jungfraujoch (3580m, Suisse). Les auteurs ont en effet observés à plusieurs reprises la présence simultanée d'un mode hydrophobe et d'un mode hygroscopique, notamment lors d'épisodes poussiéreux venant du sahara. Leur système de traitement de donnée ne leur permet cependant pas de distinguer efficacement ces différents modes car il calcule une hygroscopicité moyenne. Le fait qu'ils distinguent moins de modes que nous provient peut être du fait que leur site de mesure se trouve à une altitude nettement supérieure à celle du puy de Dôme. A cette altitude, les masses d'air sont certainement très homogènes, ce qui tend à moyenner les différentes propriétés physicochimiques, dont l'hygroscopicité. Svenningsson et al., (1997), ont également mesuré l'hygroscopicité de l'aérosol atmosphérique, à Great Dun Fell (848m, Angleterre). Ils ont observé 2 principaux modes. Le premier est nettement hydrophobe ($1.00 < GF1 < 1.05$) et le second plus hygroscopique ($GF2 = 1.35$ à 50nm et 1.45 à 165nm). A ces deux modes s'ajoute, de manière sporadique un mode encore plus hygroscopique ($GF3 = 1.6$ à 50nm et 1.72 à 165nm). Ces valeurs sont relativement proches des nôtres. Svenningsson et al., (1994), ont mesuré l'hygroscopicité au Kleiner Feldberg (878m, Allemagne). Ils ont également obtenus 2 modes, un hydrophobe ($GF1 = 1.11$ à 50nm et 1.04 à 150nm) et un plus hygroscopique ($GF2 = 1.34$ à

50nm et 150nm). Ces mesures réalisées sur deux sites d'altitude moyenne ne présentent pas de mode très hygroscopique. Cela est certainement dû à une altitude trop faible pour atteindre la troposphère libre.

Ensuite, la seconde information que nous pouvons obtenir à partir de l'ensemble de ces résultats, c'est la présence d'une saisonnalité assez bien marquée. On a vu en effet une hausse de l'hygroscopicité moyenne de l'aérosol au puy de Dôme en hiver par rapport à mai et septembre. Ces résultats sont en accord avec ceux que Sjorgen et al (2008) ont obtenus sur un site similaire à celui du puy de Dôme. On note surtout l'apparition d'un mode très hygroscopique en hiver alors qu'il est absent ou très peu présent lors des autres périodes. De même, le mode hydrophobe est plus faible, voire disparaît complètement en janvier. Dans l'ensemble, les facteurs de grossissement des différents modes varient peu au cours du temps. C'est surtout la fraction en nombre de ces différents modes qui varie, contribuant ainsi à modifier l'hygroscopicité moyenne de l'aérosol. Les résultats montrant cette saisonnalité sont présentés sur les figures 62 et 63.

La variabilité jour/nuit n'est détectable que sur les particules du mode Aitken. On note que la somme des fractions en nombre des modes hygroscopiques (NF3) et très hygroscopiques (NF4) est presque toujours supérieure la nuit. Cela semble cohérent avec l'arrivée de particules hydrophobes dans la journée.

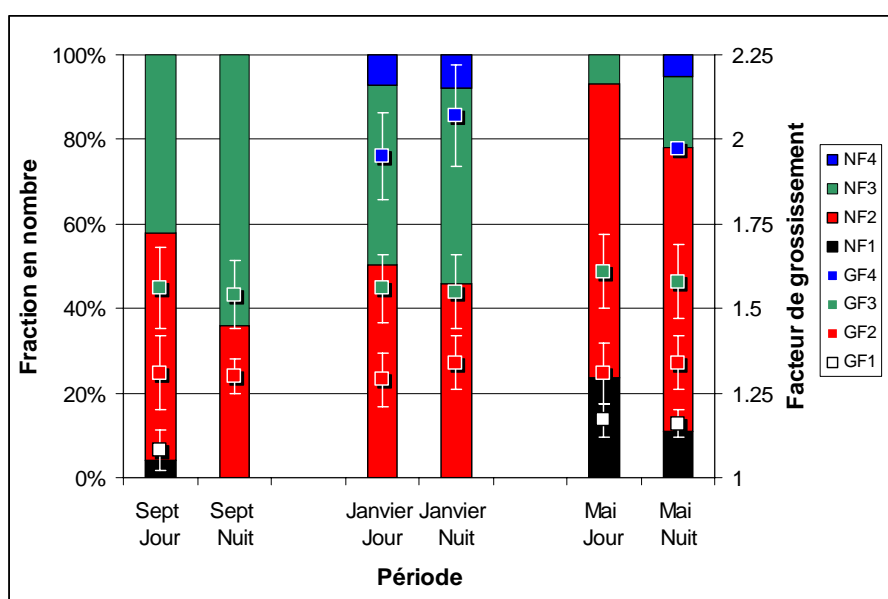


Figure 62 : Synthèse des mesures d'hygroscopicité réalisées au puy de Dôme à 25nm.

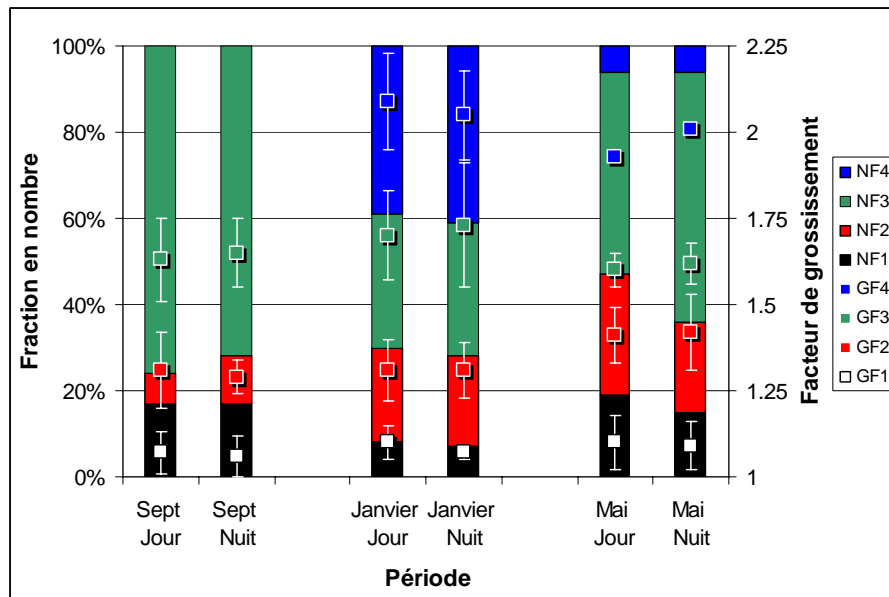


Figure 63 : Synthèse des mesures d'hygroscopicité réalisées au puy de Dôme à 110nm.

Enfin, nous avons mis en évidence l'impact que les conditions synoptiques pouvaient avoir sur le comportement hygroscopique de l'aérosol. Nous avons en effet classé les différentes rétrotrajectoires en fonction de leur origine. Grâce à cette classification, on voit tout d'abord que généralement, le type de masse d'air n'influe pas sur l'hygroscopicité de différents modes, mais plutôt sur la présence et l'importance de ceux-ci. Il n'y a que le mode très hygroscopique (GF4) qui semble nettement différent à 110nm pour les masses d'air méditerranéen, contrairement aux autres types de masses d'air. On remarque ensuite que les masses d'air continental et océanique sont celles qui présentent la plus grande fraction d'aérosol très hygroscopique (NF4), alors que les masses d'air saharien ne présentent jamais ce mode.

On observe également que quelque soit le type de masses d'air, la somme des fractions en nombre des modes légèrement hygroscopiques (NF2) et hygroscopiques (NF3) domine les autres fractions en nombre, témoignant de l'importance du transport longue distance sur le site. L'ensemble de ces résultats est présenté sur les Figures 64 et 65.

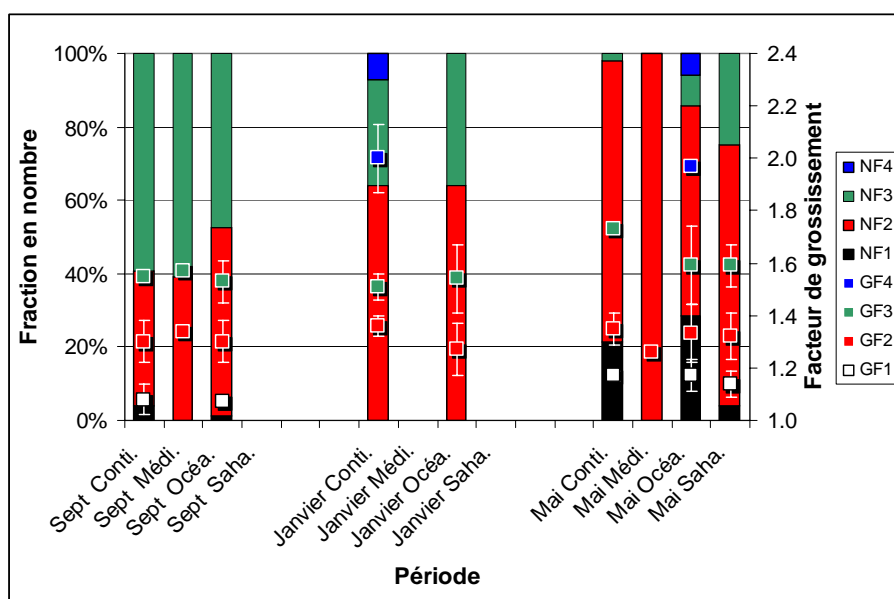


Figure 64 : Synthèse des mesures d'hygroscopicité réalisées au puy de Dôme à 25nm en fonction des différents types de masse d'air.

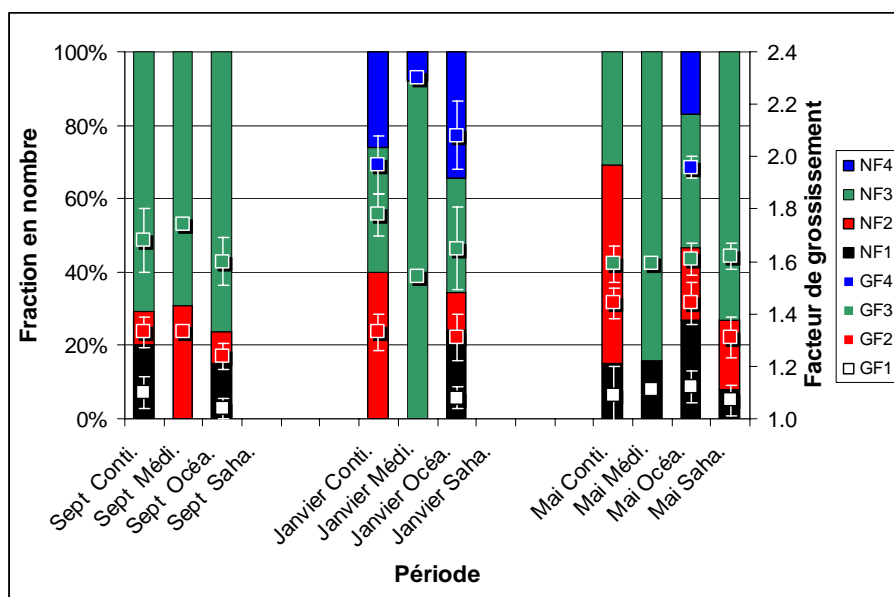


Figure 65 : Synthèse des mesures d'hygroscopicité réalisées au puy de Dôme à 110nm en fonction des différents types de masse d'air.

Enfin, nous avons remarqué que l'hygroscopicité mesurée au sommet du puy de Dôme était sensiblement supérieure que celles mesurées lors des campagnes FORMES (en zone source). Afin d'affiner encore cette comparaison avec les résultats obtenus en zone source, nous allons maintenant nous intéresser aux mesures que nous avons effectuées lors d'une

campagne intensive au sommet du puy de Dôme, pendant laquelle nous avons réalisé des mesures de chimie rapide par AMS.

4.2.7. Calcul des facteurs de croissance hygroscopiques à partir de la composition chimique

De la même manière que lors de la campagne FORMES, nous avons pu réaliser des mesures de chimie de l'aérosol lors de la campagne EMEP qui s'est déroulée en septembre 2008 au sommet du puy de Dôme. Le programme EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) est un programme scientifique européen qui a pour but de mettre en place une coopération internationale afin de résoudre les problèmes de pollutions atmosphériques transfrontalières. Lors de cette campagne, des mesures chimiques (AMS) sont venues compléter des mesures de météorologie classiques, des mesures de granulométrie (SMPS : Scanning Mobility Particle Sizer), des mesures d'hygroscopicité (HTDMA).

Grâce à ces données, obtenues à l'aide de l'AMS, nous allons essayer de relier le comportement hygroscopique des particules à leur composition chimique. Le but est de déterminer s'il est possible de prédire le comportement hygroscopique d'une masse d'air en fonction de sa composition chimique. Lors de la campagne FORMES, nous avons réussi à recalculer approximativement les valeurs des différents modes hygroscopiques mais qu'en est-il en zone de fond? Nous utiliserons des hypothèses similaires à celles que nous avons prises lors de l'étude de la campagne FORMES. Ces hypothèses concernent l'état de mélange de l'aérosol (interne ou externe) ainsi que la répartition des différents composés chimiques dans les modes hygroscopiques. Mais avant d'énoncer ces hypothèses, nous allons tout d'abord présenter brièvement les principaux résultats obtenus par l'AMS.

4.2.7.1. Composition chimique de l'aérosol

La principale source de données chimiques lors de la campagne de mesure provient de l'AMS IRCElyon/LaMP. Cet instrument permet de mesurer divers composants (sulfate, nitrate, ammonium, composés organiques, chlore) avec une fréquence très élevée. Le "Black Carbon" est quant à lui mesuré par un aéthalomètre. Le Tableau 45 regroupe les

concentrations moyennes des différents composés chimiques et la Figure 66 présente leurs fractions massiques respectives, mesurées pendant le mois de septembre 2008.

Composé	SO ₄	Org	NO ₃	NH ₄	BC	Cl
Concentration (µg/m ³)	1.952±2.265	1.429±0.761	1.167±1.103	0.958±0.761	0.347±0.237	0.012±0.009

Tableau 45 : Composition chimique moyenne de l'aérosol mesuré au puy de Dôme en septembre 2008.

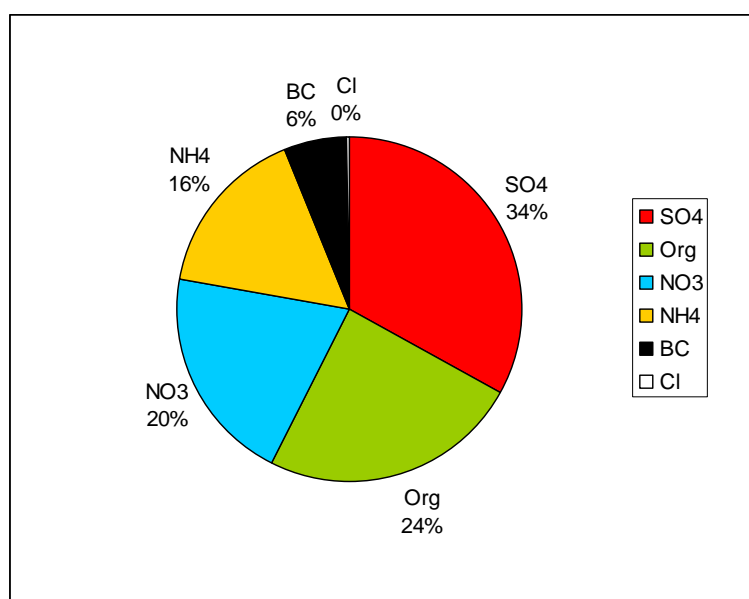


Figure 66 : Fractions massiques des principaux composants mesurés par l'AMS (+ le Black Carbon) au puy de Dôme pendant la campagne EMEP.

Ces résultats nous montrent que l'aérosol est principalement composé de sulfates (\approx un tiers), de composés organiques (\approx un quart), de nitrates (20%) et d'ammonium (\approx 15%). Le carbone suie ne représente que 6% en moyenne et le chlore est quasi inexistant. En ce qui concerne le chlore, le sulfate et l'ammonium, ces fractions massiques sont relativement similaires à celle que nous avons observées en zone source (Marseille). Mais au puy de Dôme, la fraction massique du carbone suie a été divisée par 3, celle des composés organiques par 1.5 et celle des nitrates a été multipliée par 7. On remarque ainsi que les composés définis comme hygroscopiques (NO₃, SO₄ et NH₄) représentent une part plus importante de l'aérosol au puy de Dôme, par rapport aux zones sources, ce qui explique l'hygroscopicité plus importante mesurée au sommet du puy de Dôme.

4.2.7.2. Hypothèse de mélange interne

Nous commencerons par l'étude de la chimie dans le cas du mélange interne. De la même manière que précédemment, nous considérons que la majorité de la masse de l'aérosol est située dans le mode d'accumulation (Sellegrì et al., 2003). Nous nous focaliserons donc sur les mesures réalisées à 110nm. Concernant les hypothèses liées à la chimie, elles sont également identiques à celles que nous avons posées lors des campagnes FORMES. C'est-à-dire que nous considérons le BC comme complètement hydrophobe ($GF=1$). Nous supposons également que les composés inorganiques (majoritairement le NO_3 , le SO_4 et le NH_4) présentent un comportement hygroscopique moyen similaire au sulfate d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$). Le GF à 90% d'humidité relative de ces composés sera donc de l'ordre de 1.7. Enfin nous considérerons les composés organiques comme relativement hydrophobes ($a < GF_{org} < b$). Les valeurs a et b constituent les limites basses et hautes du GF que nous donnerons aux composés organiques, soit 1.05 et 1.2.

Grâce aux données fournies par l'AMS, nous avons pu calculer l'évolution temporelle des fractions massiques de ces composés (ou groupement de composés) et à l'aide de la loi ZSR, nous avons recalculé un GF moyen, de 1.55 environ. La Figure 67 présente ces résultats. Nous remarquons que le GF moyen calculé n'est pas un GF intermédiaire entre les différents GF mesurés par le HTDMA. Il est en effet plus proche du GF3 (hygroscopique) que des GF 1 et 2. Nous avons remarqué le même phénomène lors de la campagne FORMES. Cela vient du fait que la majeure partie de la masse de l'aérosol se situe dans les modes intermédiaires (FN2 moyen = 28%) et les plus hygroscopiques (NF3 moyen = 63%).

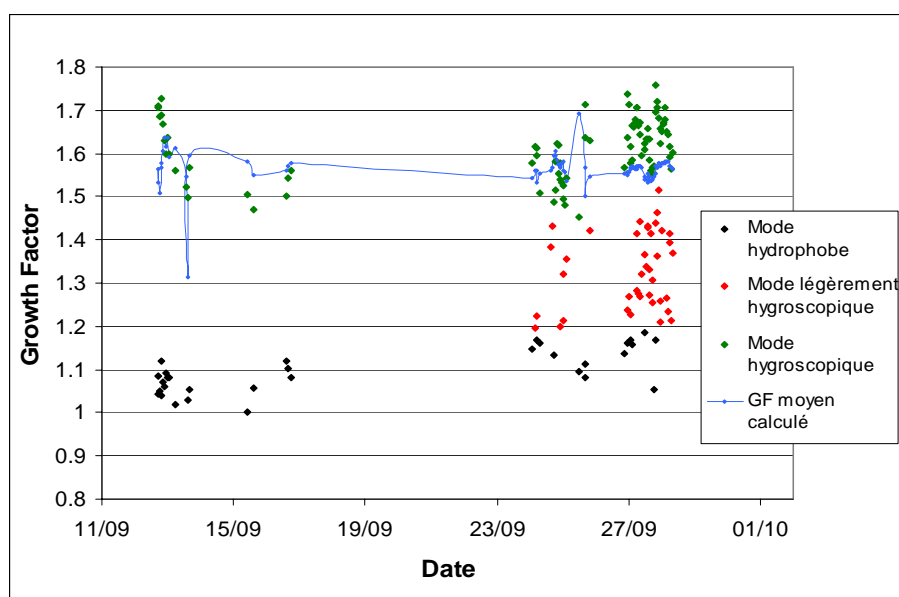


Figure 67 : Calcul du GF moyen lors de la campagne EMEP au puy de Dôme en septembre 2008 à l'aide des données de chimie selon l'hypothèse de mélange interne.

Bien que le GF moyen soit assez proche du GF du mode hygroscopique de l'aérosol au puy-de-Dôme, l'hypothèse du mélange interne conduit à « négliger » les modes hydrophobes et faiblement hygroscopiques. Ceci amène dans certains cas à ne pas considérer jusqu'à la moitié de la population d'aérosol (mai 2009, période journalière).

Nous allons maintenant prendre en compte l'hypothèse de mélange externe afin d'observer si celle-ci améliore la qualité de nos prédictions des GF.

4.2.7.3. Hypothèse de mélange externe

Les mesures réalisées à 110nm constituent toujours la majorité de la masse de l'aérosol. Nous considérons toujours le BC comme étant hydrophobe, et que les composés inorganiques sont similaires au sulfate d'ammonium ($GF=1.7$ à 90% RH). Cependant nous distinguons 3 modes hygroscopiques. La présence de 3 modes rend la prédiction de l'hygroscopicité plus compliquée mais ces trois modes n'apparaissent jamais de manière simultanée. Nous étudions donc ces modes deux par deux. Pour chacun de ces calculs, nous avons également pris en compte les fractions en nombre (FN) réelle mesurée par le HTDMA.

Pour les calculs des modes 1 et 3, nous avons donc posé les mêmes conditions que celles utilisées lors de l'analyse des données de la campagne FORMES. A l'aide de α et de β , nous pouvons en déduire GF1 et GF3 calculés grâce à la chimie de l'aérosol. Les résultats sont présentés sur la Figure 68. On minimise l'erreur $\bar{\varepsilon}$ GF ($\varepsilon_{GF} = (GF_{calc} - GF_{mesuré}) / GF_{mesuré}$) en faisant varier les différents GF des fractions d'organiques. Ces calculs permettent d'estimer de manière assez bonne les GF pour le mode 1 et le mode 3.

Nous obtenons les erreurs relatives $\bar{\varepsilon}$ GF1= 0.056 et $\bar{\varepsilon}$ GF3=0.048 pour chacun des modes, correspondant aux GForg1=1.17 et GForg3=1.60. Ces erreurs, inférieures à 6% sont très satisfaisantes.

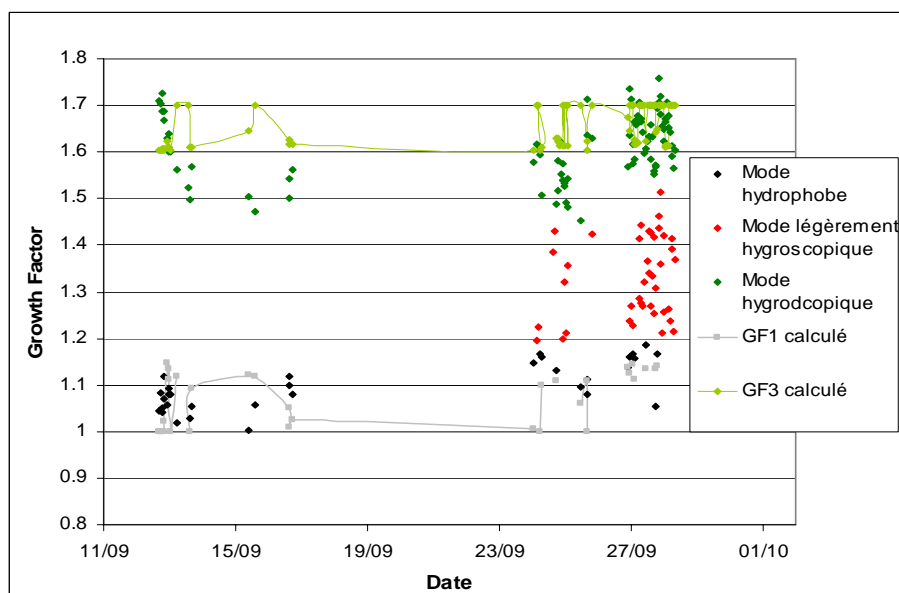


Figure 68 : Calcul des GF pour les modes 1 et 3 lors de la campagne EMEP au puy de Dôme en septembre 2008 à l'aide des données de chimie selon l'hypothèse de mélange externe.

Ces résultats nous permettent également de calculer une valeur de kappa correspondant à ces deux modes. Nos résultats montrent que κ_1 et κ_3 valent en moyenne 0.04 et 0.36, respectivement lors de cette campagne. Si on se focalise sur le κ des organiques, on obtient $\kappa_{org1}=0.07$ et $\kappa_{org2}=0.34$.

Pour les calculs des modes 2 et 3, nous appliquons la même méthode de calcul en incluant un GForg2 intermédiaire. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 69. Ils sont en assez bonne adéquation avec les mesures réalisées. Nous obtenons les erreurs

relatives $\bar{\varepsilon}$ GF2= 0.042 et $\bar{\varepsilon}$ GF3=0.037 pour chacun des modes, correspondant aux GForg2=1.40 et GForg3=1.60. Ces erreurs, inférieures à 5% sont très satisfaisantes.

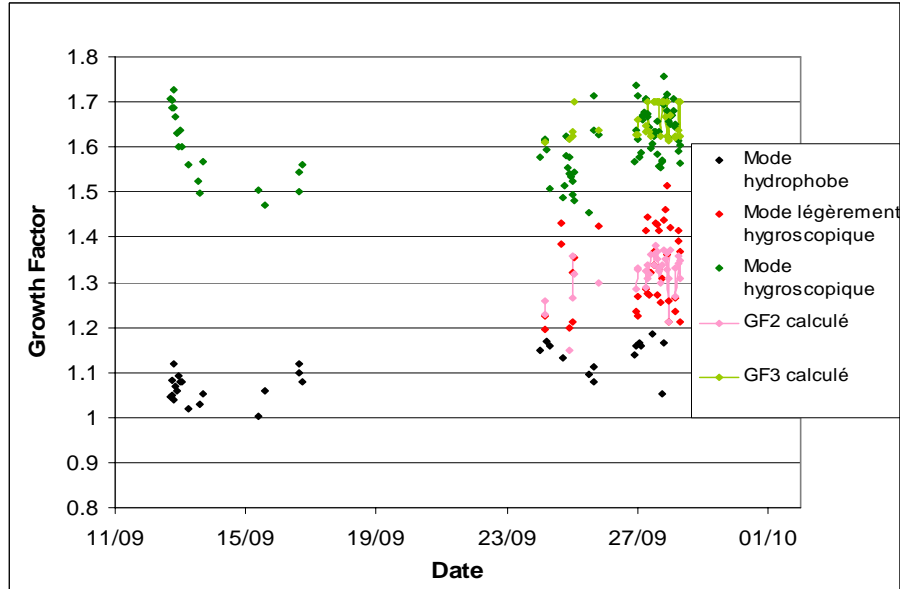


Figure 69 : Calcul des GF pour les modes 2 et 3 lors de la campagne EMEP au puy de Dôme en septembre 2008 à l'aide des données de chimie selon l'hypothèse de mélange externe.

Nous pouvons calculer une valeur de kappa correspondant à ces deux modes. Nos résultats montrent que κ_2 et κ_3 valent en moyenne 0.15 et 0.37, respectivement lors de cette campagne. Si on se focalise sur le κ des organiques, on obtient $\kappa_{org1}=0.067$, $\kappa_{org2}=0.19$ et $\kappa_{org3}=0.34$. Ces valeurs sont relativement cohérentes avec celles que l'on peut observer dans les travaux de Petters et al. (2007) pour des composés organiques divers ($\kappa=0.07$ pour α -pinène et 0.06 pour les acides phtaliques et polyacryliques, $\kappa=0.165$ pour du levoglucosan, $\kappa=0.44$ pour l'acide malonique). On remarque que ces valeurs sont sensiblement supérieures à celles que nous avons calculées en zone source. Ceci est cohérent avec notre observation de l'augmentation de l'hygroscopicité de l'aérosol. Cela peut également traduire un changement des sources de ces composés organiques.

4.2.7.4. Conclusions sur le lien entre hygroscopicité et la chimie lors de la campagne EMEP

Nous avons réussi à mettre en évidence le lien qui existe entre l'hygroscopicité et la composition chimique des particules d'aérosol étudiée au sommet du puy de Dôme, grâce notamment à la théorie ZSR qui nous a permis de recalculer des facteurs de grossissement. La connaissance du degré de mélange externe (i.e. des fractions en nombre des différents modes hygroscopiques) est importante pour bien représenter le comportement de l'aérosol en présence de vapeur d'eau. Avec cette information, l'erreur sur la prédiction de la croissance hygroscopique de chaque sous-population d'aérosol (BC+Org1) et (Inorg+Org2) à partir de la connaissance de la composition chimique globale est seulement de l'ordre de 5%. En minimisant l'erreur correspondant à la différence calcul-mesures, nous trouvons que les composés organiques présents dans le mode hydrophobe ont un κ proche de composés tels que le levoglucosan, alors que les organiques présents dans le mode hygroscopique ont des κ proches d'acides carboxyliques, et donc d'organiques secondaires (acide malonique).

4.3. Conclusions

En conclusion de ce chapitre 4 sur les mesures réalisées en atmosphère réelle, nous pouvons donc affirmer tout d'abord que nous avons réussi à mettre en évidence le lien qui existe entre la chimie de l'aérosol et son comportement hygroscopique et plus particulièrement la nécessité qu'il existe de connaître l'état de mélange de l'aérosol pour prédire le comportement hygroscopique (et à terme CCN) sur la base seule des mesures chimiques.

Nous nous sommes basés sur les résultats que nous avons obtenus en atmosphère contrôlée afin d'essayer de comprendre ce qu'il se passait précisément dans l'atmosphère réelle. Nous avons choisi de mesurer le comportement hygroscopique de l'aérosol dans différentes conditions. Nous avons d'abord comparé le comportement de l'aérosol en zone source (milieu urbain) en été (Marseille) et en hiver (Grenoble) lors des campagnes FORMES. Lors de ces campagnes, nous avons observé que l'aérosol se trouvait dans un état de mélange externe. Nous avons mesuré deux modes aux comportements hygroscopiques variés. Le premier mode était relativement hydrophobe ($GF1 \approx 1.05$ à Marseille et $GF1 \approx 1.08$ à Grenoble) et le second plus hygroscopique ($GF2 \approx 1.40$ à

Marseille et GF2 \approx 1.33 à Grenoble). Les conditions météorologiques (pluie, inversion de température...) et géographiques (Ville enclavée par les massifs) présentes à Grenoble expliquent l'hygroscopicité plus faible observée sur ce site. Ces conditions ont en effet empêché les aérosols produits à distance de venir se mélanger avec les aérosols produits au niveau de l'agglomération grenobloise. De plus la pluie a lessivé l'atmosphère. Il en résulte que l'aérosol mesuré à Grenoble semble caractérisé par des aérosols primaires nouvellement formés (trafic automobile, chauffage domestique..) et plus hydrophobes.

Nous avons ensuite étudié les aérosols au niveau de la station du puy de Dôme. Les premiers résultats que nous avons analysés semblent montrer que l'hygroscopicité moyenne augmente en hiver et diminue en été. Cette diminution serait due à l'apport de particules hydrophobes issues des masses d'air polluées présentes à basse altitude qui seraient injectées depuis la couche limite vers la troposphère libre par le système de convection, favorisé en été par des températures plus élevées. Ces résultats sont importants et méritent d'être plus approfondis à l'avenir. Les résultats obtenus au sommet du puy de Dôme montrent également que l'aérosol se trouve dans un état de mélange externe. Nous avons mis en évidence la présence de 3 ou 4 modes plus ou moins hygroscopiques. L'hygroscopicité moyenne de l'aérosol mesuré dans cette zone de fond atmosphérique semble nettement supérieure à celle que nous avons mesuré en zone source. Cela traduit le phénomène de "vieillissement" de l'aérosol qui s'opère entre les zones sources et les zones de fond et qui par le jeu de la photochimie en phase gaz ou liquide, et de la condensation sur les particules de nouveaux composés, tend à augmenter progressivement l'hygroscopicité des aérosols.

Conclusions et perspectives

Le travail de thèse présenté ici tente d'apporter une contribution à la compréhension du comportement thermique et hygroscopique des aérosols, et plus particulièrement des mélanges complexes d'aérosols, qu'ils soient synthétiques ou échantillonnés en atmosphère réelle. L'hygroscopicité est en effet un paramètre important dans les processus qui lient gaz, particules, humidité et formation et activation de gouttelettes de nuage mais demeure encore assez peu documenté. Ce travail apporte également une contribution à la compréhension du phénomène de "vieillessement" de l'aérosol qui existe entre les zones sources et les zones de fond. Cette thèse découle directement des travaux de recherche sur l'hygroscopicité des aérosols réalisés au Laboratoire de Météorologie Physique, notamment par Paolo Villani qui a développé plusieurs instruments (VH-TDMA et HTDMA) permettant l'étude de ces paramètres. Notre approche vis-à-vis de la problématique est basée sur plusieurs points. Nous avons tout d'abord étudié les propriétés thermiques et hygroscopiques de certains composés purs ou de mélanges simples de composés dans des conditions contrôlées. Ces aérosols synthétiques ont été analysés soit au LaMP, grâce en particulier à un banc de génération de l'aérosol que nous avons développé, soit lors de campagnes d'études ou d'intercomparaisons dans d'autres laboratoires français ou européens. Nous avons ensuite étudié le comportement volatil et hygroscopique de l'aérosol atmosphérique sous différentes conditions naturelles (zone source/zone de fond, hiver/été) pour essayer de caractériser au mieux ces propriétés.

Notre contribution s'articule donc tout d'abord autour des mesures des propriétés thermiques et volatiles des aérosols synthétiques. C'est l'objet du chapitre 3, qui regroupe à la fois les mesures que nous avons réalisées sur des sels et sur des suies produits directement en phase gaz (chapitre 3.1) mais aussi sur un aérosol organique secondaire photooxydé produit en phase liquide (chapitre 3.2). Les mesures en volatilité des sels (NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) et des suies (type CAST ou GfG), ont montré des résultats similaires à ceux que l'on peut trouver dans la littérature. Les sels et la suie de type GfG demeurent réfractaires à la volatilisation ($\text{VGF}=0.95\text{-}0.99$), même à des températures élevées ($150^\circ\text{C}\text{-}200^\circ\text{C}$). Nous sommes en revanche capables de volatiliser une partie de la suie de

type CAST car elle présente une fraction de carbone organique volatilisable, non négligeable en fonction du taux d'oxygène disponible lors de la combustion qui a lieu dans le générateur de suie. Les mesures réalisées en hygroscopicité sur ces mêmes composés ont également montré des résultats comparables avec la littérature, confirmant le bon fonctionnement de notre instrumentation. Les sels présentent une hygroscopicité importante ($GF=2.35$ pour des particules de NaCl de 100nm de diamètre soumises à une humidité relative de 90%) alors que les suies sont relativement hydrophobes. Nous avons même pu observer pour certaines suies un phénomène de contraction (ou "shrinking"), lors de l'humification, lié à un réarrangement des chaînes carbonées qui composent la particule d'aérosol. Au delà de ces mesures réalisées sur des composés purs, c'est surtout le phénomène de vieillissement de ces aérosols que nous avons voulu étudier en phase gaz (noyaux de NaCl recouverts de paraffine et noyaux de suie recouverts d'acide sulfurique) ainsi qu'en phase liquide (noyaux de NaCl mélangés aux produits de photooxydation de la méthacroléine, un AOS). Malgré des comportements hygroscopiques différents (sels hydrophiles, suies et paraffines hydrophobes) et des épaisseurs de recouvrement relativement importantes (jusqu'à plusieurs dizaines de nm), nous n'arrivons pas à masquer complètement le caractère du noyau. Le "vieillissement" de ces aérosols semble donc entraîner une évolution des comportements hygroscopiques de chaque composé vers un facteur de croissance hygroscopique moyen de l'ordre de 1.3-1.5 qui n'est pas celui de la surface de la particule mais celui de la somme des espèces qui le composent. Ceci est également vérifié lors du vieillissement d'un aérosol très hygroscopique qui subirait une modification au sein de gouttelettes de nuage lors de la formation de SOA par photochimie. On constate que le facteur de grossissement hygroscopique d'un sel de mer passerait en quelques heures de 2.35 à 2.10, mais surtout, perdrait ses propriétés de déliquescence à 75% et serait hydraté à des humidités relatives beaucoup plus faibles. Ces valeurs d'hygroscopicité moyenne obtenues après vieillissement sont cohérentes avec celles observées en atmosphère réelle, loin des sources d'aérosol comme nous l'avons vu avec les mesures in situ.

En effet, notre travail s'est tout naturellement poursuivi avec l'étude des propriétés volatiles et hygroscopiques des particules en atmosphère réelle. Nous nous sommes tout d'abord focalisés sur les mesures réalisées à proximité des sources d'aérosol primaire par

le biais des campagnes FORMES Marseille (juillet 2008) et FORMES Grenoble (janvier 2009), décrites dans le chapitre 4.1. Enfin, nous avons pu comparer ces résultats à ceux obtenus lors des mesures réalisées au niveau de la station météorologique située au sommet du puy de Dôme (1465m) qui se trouve être plus caractéristique d'une atmosphère de fond. Ces résultats sont présentés dans le chapitre 4.2. L'ensemble de ces mesures réalisées en atmosphère met en évidence de manière systématique le fait que l'aérosol se trouve en situation de mélange externe. Cela se traduit en hygroscopicité, et dans une moindre mesure en volatilité, par la présence d'au moins deux modes, bien distincts, sur les résultats obtenus. Le degré de mélange externe, c'est-à-dire la manière dont l'aérosol se répartit entre les différents modes, est néanmoins de manière générale plus marqué en zone source par rapport aux zones de fond, ce qui est cohérent avec le phénomène de vieillissement et d'homogénéisation de l'aérosol.

Que ce soit pour les zones sources ou les zones de fond, nous avons pu, grâce aux données chimiques fournies notamment par l'AMS et l'aéthalomètre, mettre en relation la composition chimique et le comportement hygroscopique. A l'aide de la théorie ZSR, nous avons réussi à prédire l'hygroscopicité moyenne des différents modes avec une erreur relative moyenne inférieure à 5%. Pour ce faire, nous avons pris en compte le fait que l'aérosol se trouvait dans un état de mélange externe. Nous avons mis en place certaines hypothèses. Nous avons ainsi considéré que le mode hygroscopique était constitué de sels (représentés par les composés NH_4 , SO_4 et NO_3) ainsi que certains composés organiques. Nous sommes également partis du principe que le mode hydrophobe était composé de carbone suie et de l'autre partie des composés organiques. Les résultats que nous avons obtenus à l'aide de la ZSR laissent penser que ces hypothèses sont relativement correctes. A partir de ce lien entre hygroscopicité et chimie, on peut donc supposer que chaque mode peut être plus ou moins associé à une "source" d'aérosol. Ainsi, le mode hydrophobe correspondrait à l'aérosol produit récemment par les sources de pollution, le mode hygroscopique moyen correspondrait plus à un aérosol vieilli (bruit de fond) et le mode très hygroscopique à des sels (type NaCl) ou à de l'acide sulfurique. La prise en compte du degré de mélange de l'aérosol est un point important de notre raisonnement, car il nous permet ainsi de quantifier les différentes sources.

En zone source, et notamment lors des mesures réalisées à Marseille en juillet 2008, nous avons montré que le comportement de l'aérosol était déterminé à la fois par les sources locales (circulation automobile, industries...) mais également par une composante de fond (influence régionale selon les conditions synoptiques) alors que les conditions météorologiques et géographiques ont limité l'impact de ces conditions synoptiques lors des mesures réalisées à Grenoble en janvier 2009.

A Marseille, l'influence de cette composante régionale se traduit par une modification de la composition chimique de l'aérosol, qui se répercute sur le comportement thermique et volatil des particules. Porté à une température de volatilisation de 120°C, l'aérosol mesuré à Marseille présente un mode légèrement volatil ($VGF1_{\text{moyen}}=0.91$ à 100nm et 0.82 à 25nm) et un mode plus réfractaire ($VGF2_{\text{moyen}}=0.99$ à 100nm et 0.93 à 25nm). Soumis à une humidité relative de 90%, on observe pour ces aérosol la formation d'un mode hydrophobe ($HGF1_{\text{moyen}}=1.05$ pour 25nm et 100nm) et d'un mode plus hygroscopique ($HGF2_{\text{moyen}}=1.45$ à 100nm et 1.35 à 25nm). Le calcul de la fraction en nombre de ces modes indique que le mode hydrophobe est minoritaire à 100nm ($FN1_{\text{moyen}}=38\%$) mais majoritaire à 25nm ($FN1_{\text{moyen}}=63\%$), ce qui est en accord avec un apport de particules de petite taille et hydrophobes par les sources locales (circulation automobile...). En classant les masses d'air par origine synoptique, nous avons mis en évidence certaines spécificités. A 100nm par exemple, les masses d'air méditerranéen semblent présenter une fraction du mode hygroscopique plus importante que dans les autres masses d'air, pouvant traduire ainsi une plus grande quantité de sel dans la composition chimique des aérosols. A 25nm, seul le mode hydrophobe semble différent, moins marqué. Pour chacun de ces deux modes (hydrophobe et hygroscopique), nous avons calculé une valeur de κ (paramètre mettant en relation la croissance hygroscopique de l'activité CCN). Nous avons mesuré un κ moyen de 0.016 pour le mode hydrophobe et un κ moyen de 0.236 pour le mode hygroscopique. Ces valeurs sont en accord avec celles observées dans la littérature. En ce qui concerne le mode hydrophobe, cette valeur est comparable avec celles présentées par Petters et al., (2007) sur des composés de type α - et β -pinène. Pour le mode hygroscopique, le meilleur point de comparaison se trouve dans les travaux de Sjogren et al., (2008) qui ont obtenus, pour des mesures similaires au sommet du Jungfraujoch (3580m, Alpes Suisses), une valeur de κ moyenne située entre

0.25 et 0.3. A partir de nos résultats, nous avons calculé les κ des différentes fractions de composés organiques réparties entre le mode hydrophobe et le mode hydrophile. Nous avons obtenus des valeurs de $\kappa_{\text{org1}} \approx 0.067$ et $\kappa_{\text{org2}} \approx 0.344$. Ces valeurs sont comparables à celles que l'on peut observer dans Petters et al., (2007). On y trouve en effet des valeurs de $\kappa=0.059$ pour l'acide phtalique, 0.06 pour l'acide polyacrylique et 0.07 pour l' α -pinène, similaires à κ_{org1} . Pour κ_{org2} , les valeurs les plus proches concernent les acides maloniques ($\kappa=0.44$) et glutariques ($\kappa=0.2$).

A Grenoble, l'aérosol soumis à une température de volatilisation de 150°C présente un mode relativement volatil ($\text{VGF1}_{\text{moyen}}=0.64$ à 100nm et 0.58 à 25nm) et un mode plus réfractaire ($\text{VGF2}_{\text{moyen}}=0.97$ à 100nm et 0.96 à 25nm). Les mesures en hygroscopicité (RH=90%) montrent un mode hydrophobe ($\text{HGF1}_{\text{moyen}}=1.06$ pour 100nm et 1.10 pour 25nm) ainsi qu'un mode plus hygroscopique ($\text{HGF2}_{\text{moyen}}=1.38$ à 100nm et 1.27 à 25nm). Le calcul de la fraction en nombre de ces modes indique que le mode hydrophobe est minoritaire à 100nm ($\text{FN1}_{\text{moyen}}=32\%$) mais majoritaire à 25nm ($\text{FN1}_{\text{moyen}}=60\%$). On observe donc un comportement similaire avec celui mis en évidence à Marseille, à savoir un apport de petites particules hydrophobes par des sources locales (circulation automobile...). L'hygroscopicité moyenne des modes observés à Grenoble étant plus faible que celle mesurée à Marseille, il semble que l'aérosol étudié à Grenoble soit sensiblement plus hydrophobe. Les analyses chimiques de l'aérosol tendent à confirmer cette hypothèse. En effet, elles mettent en évidence une fraction massique de composés hygroscopiques moins importante à Grenoble. Les conditions météorologiques (pluie, zone d'inversion de température, ensoleillement moindre) et géographiques (agglomération grenobloise isolée par les massifs environnants) ont certainement freiné l'apport de particules provenant de sources longues distances.

Enfin, nous avons réalisé des mesures d'hygroscopicité de manière continue depuis septembre 2008 dans la station de mesure de l'Observatoire de Physique du Globe de Clermont Ferrand au sommet du puy de Dôme (1465m). L'altitude relativement importante de ce site en fait un excellent moyen de mesure des propriétés physicochimiques de l'aérosol en zone de fond. De manière générale, l'hygroscopicité mesurée au sommet du puy de Dôme est plus importante que celle que nous avons pu observer en zone source (Marseille et Grenoble). En effet, en zone source, nous avons

mesuré un mode relativement hydrophobe ($GF1 < 1.1$ en moyenne). Or le mode le plus hydrophobe que nous observons au puy de Dôme varie entre 1.07 en mai à 1.16 en janvier. Les autres modes hygroscopiques mesurés au puy de Dôme sont également supérieurs à ceux que nous avons pu observer en zone source. Cela reflète le phénomène de "vieillissement" qui s'opère au niveau de l'aérosol entre les zones sources et l'atmosphère de fond et qui se traduit par une augmentation de l'hygroscopicité. Nous avons également mis en évidence le fait que l'hygroscopicité de l'aérosol est plus importante en hiver qu'en été. En effet, nous avons mesuré des hygroscopicités moyennes de $GF2 \approx 1.36$, $GF3 \approx 1.60$ et $GF4 \approx 1.96$ environ au mois de mai 2009 pour les 3 modes hygroscopiques et de $GF2 \approx 1.25$, $GF3 \approx 1.65$ et $GF4 \approx 2.05$ au mois de janvier 2009. Cette différence s'explique certainement par les conditions météorologiques. En effet, cette diminution serait due à l'apport de particules hydrophobes issues des masses d'air polluées présentes à basse altitude qui seraient injectées depuis la couche limite vers la troposphère libre par le système de convection qui est favorisé en été par des températures plus élevées. Nous avons calculé les valeurs de κ spécifiques aux composés organiques. Nous obtenons $\kappa_{org1} = 0.067$, $\kappa_{org2} = 0.19$ et $\kappa_{org3} = 0.34$. Ces valeurs sont relativement cohérentes avec celles que l'on peut observer dans les travaux de Petters et al. (2007) pour des composés organiques divers ($\kappa = 0.7$ pour α -pinène et 0.6 pour les acides phtaliques et polyacryliques, $\kappa = 0.165$ pour du levoglucosan, $\kappa = 0.44$ pour l'acide malonique).

Les résultats que nous avons obtenus lors de ce travail de thèse nous ont permis d'affiner sensiblement notre connaissance du comportement hygroscopique des particules d'aérosol. Il reste néanmoins de nombreuses questions qui demeurent en suspens. Nos mesures en atmosphère contrôlée nous ont permis de mettre en évidence l'impact d'un recouvrement d'un composé chimique à la surface d'un noyau composé d'un autre composé chimique sur le comportement hygroscopique des particules. Mais bien que ce recouvrement soit parfois important (plusieurs dizaines de nanomètres), nous n'avons pas réussi à masquer complètement le caractère hygroscopique du noyau. Des études complémentaires seront sans doute nécessaires pour étudier plus précisément ce comportement, et notamment lors de la présence de vapeur d'eau lors des expériences. En effet, le processus de recouvrement d'un aérosol par un composé qui condenserait à sa

surface pourrait avoir lieu de manière plus homogène en présence de vapeur d'eau, car elle favoriserait la forme sphérique de la particule hydratée.

Les mesures que nous avons réalisées en atmosphère réelle ont montré que l'aérosol se trouvait systématiquement dans un état de mélange externe. Nous avons mis en évidence les différences d'hygroscopicité qui existent entre les zones sources (un mode hydrophobe et un mode hygroscopique) et les zones de fond (trois modes, faiblement hygroscopique à très hygroscopique). Or, la manière avec laquelle un aérosol grossit en présence de vapeur d'eau est importante d'un point de vue optique. Ainsi, ces mesures sont importantes pour permettre de calculer l'impact radiatif réel de l'aérosol en atmosphère humide, et non, comme dans la majorité des calculs effectués à l'heure actuelle, l'impact radiatif d'un aérosol sec, qui n'existe pratiquement jamais dans l'atmosphère réelle. La combinaison des mesures in situ en hygroscopicité, chimie et propriétés optiques avec les mesures intégrées sur la colonne d'air par LIDAR permettront d'évaluer cet impact de manière plus réaliste dans un prochain travail de thèse (M. Hervo).

Enfin, notre travail s'est exclusivement intéressé aux mesures expérimentales liées à l'hygroscopicité de l'aérosol. Or, bien que nous ayons mis en évidence l'importance de telles mesures notamment vis-à-vis de l'information sur l'état de mélange de l'aérosol, la finalité de telles mesures est de fournir une information qui permettra de prédire les propriétés CCN de l'aérosol. Si nous avons pu montrer que la non prise en compte de l'état de mélange de l'aérosol avait des conséquences importantes sur notre capacité à prédire avec justesse la croissance hygroscopique d'une population d'aérosol à partir de la connaissance de sa composition chimique, qu'en est-il de son comportement en tant que CCN ? Nous n'avons pas eu le temps dans le cadre de cette thèse de mettre en relation propriétés hygroscopiques et propriétés CCN, mais la suite de ces travaux devra être orientée dans ce sens. L'acquisition dans les prochains mois d'une chambre CCN par le Laboratoire de Météorologie Physique s'inscrit tout naturellement dans cette optique.

Références

- Andreae, M. O. and Crutzen, P. J. 1997 : Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science*, 276, 1052–1058, 1997.
- Andreae, M. O. and Rosenfeld, D., 2008 : Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth Sci. Rev.*, 89, 13–41, 2008.
- Andrews, E., Larson, S.M., 1993 : Effect of surfactant layers on the size changes of aerosol particles as a function of relative humidity. *Environ. Sci. Technol.*, 27 (5), 857–865, 1993. DOI: 10.1021/es00042a007
- Appel, B.R., Tokiwa, Y., Hsu, J., 1985 : Visibility as related to atmospheric aerosol constituents. *Atmospheric Environment 19 Issue 9*, 1525-1534, 1985.
- Artaxo, P., Martins, J. V., Yamasoe, M. A., et al., 2002 : Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry season in Rondonia, Amazonia. *J. Geophys. Res.*, 107, doi:0.1029/2001JD000666, 2002.
- Aumont, B., Madronich, S., Bey I., Tyndall G.S., 2000 : Contribution of Secondary VOC to the Composition of Aqueous Atmospheric Particles: A Modeling Approach. *J. Atm. Chem.*, 35, 59-75, 2000.
- Baltensperger, U., Kalberer, M., Dommen, J., et al. 2005 : Secondary organic aerosols from anthropogenic and biogenic precursors. *Faraday Discuss.*, 130, 265–278, 2005.
- Baltensperger, U., Streit, N., Weingartner, E., et al., 2002 : Urban and rural aerosol characterization of summer smog events during the PIPAPO field campaign in Milan, Italy. *J. Geophys. Res.*, 107(1–13), 8193, doi:10.1029/2001JD001292, 2002.
- Berg, O. H., Swietlicki, E. and Krejci, R., 1998 : Hygroscopic growth of aerosol particles in the marine boundary layer over the Pacific and Southern Oceans during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1). *J Geophys Res-Atmos* 103, 16535-16545, 1998.
- Bergametti, G., Dutot, A.-L., et al., 1989 : Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric areosol particles over the northwestern Mediterranean. *Tellus B, Chem. Phys. Meteorol.*, 41 (3), 353-361, 1989.
- Bernstein, J. A., Alexis, N., et al., 2004 : Health effects of air pollution. *J. Allergy Clin. Immunol.*, 114, 1116–1123, 2004.

- Bilde, M. and Svenningsson, B., 2004: CCN activation of slightly soluble organics: the importance of small amounts of inorganic salt and particle phase. *Tellus*; 56B, 128-134, 2004.
- Biskos, G., Paulsen, D., Russel, L. M., et al., 2006: Prompt deliquescence and efflorescence of aerosol nanoparticles. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 4633-4642, 2006.
- Blando, J. D. and Turpin, B. J. 2000 : Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility. *Atmos. Environ.*, 34, 1623–1632, 2000.
- Bourcier L, 2009 : Transport et dépôt de particules et radionucléides en France. *Thèse de doctorat au LaMP*, 2009.
- Boy, M., Rannik, U., Lehtinen, K. E. J., Tarvainen, V., et al., 2003 : Nucleation events in the continental boundary layer: Long-term statistical analyses of aerosol relevant characteristics. *J. Geophys. Res.*, 108(D21), 4667, doi:10.1029/2003JD003838, 2003.
- Brechtel, F. J. and Kreidenweis, S. M., 2000a: Predicting particle critical supersaturation from hygroscopic growth measurements in the humidified TDMA, part I: Theory and sensitivity studies, *J. Atmos. Sci.*, 57(12), 1854–1871, 2000a.
- Brechtel, F. J. and Kreidenweis, S. M., 2000b: Predicting particle critical supersaturation from hygroscopic growth measurements in the humidified TDMA, Part II: Laboratory and ambient studies, *J. Atmos. Sci.*, 57(12), 1872–1887, 2000b.
- Brooks, S. D., DeMott, P. J., and Kreidenweis, S. M. 2004 : Water uptake by particles containing humic materials and mixtures of humic materials with ammonium sulfate. *Atmos. Environ.*, 38, 1859– 1868, 2004.
- Busch, B., Kandler, K., Schutz, L., and Neususs, C. 2002 : Hygroscopic properties and water-soluble volume fraction of atmospheric particles in the diameter range from 50 nm to 3.8µm during LACE 98. *J. Geophys. Res.*, 107(D21), 8119, doi:10.1029/2000JD000228, 2002.
- Buzorius, G., Hämeri, K., Pekkanen, J., Kulmala, M., 1999 : Spatial variation of aerosol number concentration in Helsinki city. *Atmospheric Environment* 33, 553-565, 1999.
- Cachier, H., Aulagniera, F., Sarda, R., 2005 : Aerosol studies during the ESCOMPTE experiment: an overview. *Atmospheric Research*, 74, Issues 1-4, 547-563, 2005.
- Castanho, A., Artaxo, P., 2001 : Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. *Atmospheric Environment*, 35, (29), 4889-4902, 2001.

- Chan, M. N. and Chan, C. K., 2003 : Hygroscopic properties of two model humic-like substances and their mixtures with inorganics of atmospheric importance. *Environ Sci. Technol.*, 37(22), 5109– 5115, 2003.
- Chen, L. Y., Jeng, F. T., Chen, C. C. and Hsiao, T. C. 2003. Hygroscopic behavior of atmospheric aerosol in Taipei. *Atmos Environ* 37, 2069-2075, 2003.
- Choi, M.Y., Chan, C.K., 2002: The effects of organic species on the hygroscopic behaviors of inorganic aerosols. *Environmental Science & Technology* 36, 2422–2428, 2002.
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., et al., 2004 : Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene. *Science*, 303, 1173–1176, 2004.
- Claeys, M., Wang, W., Ion, A. C., Kourtchev, I., Gelencser, A., et al., 2004 : Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide. *Atmos. Environ.*, 38, 4093–4098, 2004.
- Clegg, S. L., Brimblecombe, P., and Wexler, A. S., 1998: Thermodynamic model of the system $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{SO}_2 - 4 - \text{NH}_3 - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ at 298.15 K. *J. Phys. Chem. A*, 102(12), 2155–2171, 1998.
- Clegg, S. L., Seinfeld, J.H., 2006: Thermodynamic models of aqueous solution containing inorganic electrolytes and dicarboxylic acids at 298.15 K. 1. The acids as nondissociating components. *Journal of Physical Chemistry A* 110, 5692–5717, 2006.
- Coat, C., 2007 : Etude de paramètres physico-chimiques permettant de prévoir le comportement de particules d'aérosol. *Rapport de stage de Master*, 2007.
- Cocker, D. R., Whitlock, N. E., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H., 2001 : Hygroscopic properties of Pasadena, California aerosol. *Aerosol Sci Tech* 35, 637-647, 2001.
- Covert, D. S. and Heintzenberg, J., 1993 : Size Distributions and Chemical-Properties of Aerosol at Ny Alesund, Svalbard. *Atmos. Environ., Part a-General Topics*, 27, 2989–2997, 1993.
- Cruz, C. N., Pandis, S. N., 2000: Deliquescence and hygroscopic growth of mixed inorganic-organic atmospheric aerosol. *Environmental Science & Technology* 34, 4313-4319, 2000.
- Decesari, S., Facchini, M. C., Matta, E., Lettini, F., Mircea, M., et al., 2001 : Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy. *Atm. Environ.*, 35, 3691–3699, 2001.

- Delmas, R, Mégie, G, et Peuch V.H., 2005 : Physique et chimie de l'atmosphère. *Collection ECHELLES. Editions BELIN*, 2005.
doi:10.1016/j.atmosenv.2008.02.040.
- Donaldson, D.J., Vaida, V., 2006 : The influence of organic films at the air-aqueous boundary on atmospheric processes. *Chem. Rev.*, 106, 1145-1461, 2006.
- Draxler, R. R., Hess, G.D., 2004 : Description of the HYSPLIT _4 modeling system. *NOAA Technical Memorandum ERL ARL-224*, 2004.
- Duplissy, J., Gysel, M., Sjogren, N., et al., 2009: Intercomparison study of six HTDMAs: results and general recommendations for HTDMA operation. *Atmos. Meas. Tech.*, 2, 363-378, 2009.
- Dupuy, R., 2003 : Etude de l'activation des noyaux de condensation : mesure, analyse et développement instrumental. *Thèse de doctorat à l'université Blaise Pascal à Clermont Ferrand*, 2003.
- Dusek, U., Covert, D. S., Wiedensohler, A., Neususs, et al., 2003 : Cloud condensation nuclei spectra derived from size distributions and hygroscopic properties of the aerosol in coastal south-west Portugal during ACE-2. *Tellus B* 55, 35-53, 2003.
- Dusek, U., Frank, G.P., Hildebrandt, L., et al., 2006: Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles. *Science*, 312 n°5778, 1375-1378, 2006.
- El Haddad, I., Liu, Y., Nieto-Gligorovski, L., Michaud, V., et al., 2009 : In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions – Part 2: Formation of secondary organic aerosol. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5107–5117, 2009.
- Erdakos, G.B., Chang, E.I., Pankow, J.F., Seinfeld, J.H., 2006: Prediction of activity coefficients in liquid aerosol particles containing organic compounds, dissolved inorganic salts, and water—Part 3: Organic compounds, water, and ionic constituents by consideration of short-, mid-, and long-range effects using X-UNIFAC.3. *Atmospheric Environment* 40, 6437–6452, 2006.
- Ervens, B., Feingold, G., Clegg, S. L., and Kreidenweis, S. M., 2004b : A modelling study of aqueous production of dicarboxylic acids, Part 2: Impact on cloud microphysics. *J. Geophys. Res.*, 109, D15206, doi:10.1029/2003JD004575, 2004.
- Ervens, B., Feingold, G., Frost, G. J., and Kreidenweis, S. M., 2004a : A modelling study of aqueous production of dicarboxylic acids, Part 1: Chemical pathways and organic mass production. *J. Geophys. Res.*, 109, D15205, doi:10.1029/2003JD004387, 2004.

- Facchini, M.C, Decesari, S., et al., 2000 : Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition. *Atmospheric Environment* 34, 4853-4857, 2000.
- Ferron, G. A., Karg, E., Busch, B., and Heyder, J., 2005 : Ambient particles at an urban, semi-urban and rural site in Central Europe: hygroscopic properties. *Atmos. Environ.*, 39, 343–352, 2005.
- Folkers, M., Mentel, T.F., Wahner, A., 2003 : Influence of an organic coating on the reactivity of aqueous aerosols probed by the heterogeneous hydrolysis of N_2O_5 . *Geophys. Res. Lett.* 30 (12) N°1644, 2003.
- Franze, T., Weller, M. G., et al., 2005 : Protein nitration by polluted air. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1673–1678, 2005.
- Fuzzi, S., Andreae, M. O., et al., 2006 : Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2017–2038, 2006.
- Gelencsér, A., Hoffer, A., Kiss, G., Tombacz, E., et al., 2003 : In-situ Formation of Light-Absorbing Organic Matter in Cloud Water J. Atm Chem, 45, 25-33, 2003.
- Geron, C., Rasmussen, R., et al., 2000 : A review and synthesis of monoterpene speciation from forests in the United States. *Atmos. Environ.*, 34, 1761–1781, 2000.
- Griffin, R. J., Dabdub, D., and Seinfeld, J. H., 1999 : Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons. *Geophys. Res. Lett.*, 26, 2721–2724, 1999.
- Guenther, A., Archer, S., et al., 1999 : Biogenic hydrocarbon emissions and landcover/climate change in a subtropical savannah. *J. Phys. Chem. Earth*, 24, 659–667, 1999.
- Guenther, A., Geron, C., et al., 2000 : Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. *Atmos. Environ.*, 34, 2205–2230, 2000.
- Guenther, A., Hewitt, C. N., et al., 1995 : A Global Model of Natural Volatile Organic Compound Emissions. *J. Geophys. Res.*, 100, 8873–8892, 1995.
- Gunthe, S.S., King, S.M., Rose, D., Chen, Q., et al., 2009 : Cloud condensation nuclei in pristine tropical rainforest air of Amazonia : size-resolved measurements and modeling of atmospheric aerosol composition and CCN activity. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 3811–3870, 2009.

- Gysel, M., McFiggans, G. B., and Coe, H., 2009 : Inversion of tandem differential mobility analyser (TDMA) measurements. *J. Aerosol Sci.*, 40, 134-151, doi:10.1016/j.jaerosci.2008.07.013, 2009.
- Gysel, M., Weingartner, E., Nyeki, S., Paulsen, D., Baltensperger, U., 2004: Hygroscopic properties of water-soluble matter and humic-like organics in atmospheric fine aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4, 35-50, 2004.
- Hämeri K, Laaksonen, A., Väkevä M., et al., 2001 : Hygroscopic growth of ultrafine sodium chloride particles. *JGR vol 106 No D18*, 20749-20757, 2001.
- Hämeri, K., Vakeva, M., Aalto, P. P., Kulmala, M., et al., 2001 : Hygroscopic and CCN properties of aerosol particles in boreal forests. *Tellus Series B – Chemical and Physical Meteorology*, 53, 359–379, 2001.
- Hänel, G., (1976): The properties of atmospheric aerosol as function of the relative humidity at the thermodynamic equilibrium with the surrounding moist air. *Advances In Geophysics*, 19, 74-183, 1976.
- Hansson, H.C., Rood, M.J., Koloutsou-Vakakis, S., et al., 1998 : NaCl Aerosol Particle Hygroscopicity Dependence on Mixing with Organic Compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 31, 3, 321-346, 1998.
- Hewitt, G. W., 1957 : The charging of small particles for electrostatic precipitation. *AIEE Transactions*, 76:300–306, 1957.
- Huff-Hartz, K. E. H., Tischuk, J. E., et al., 2006 : Cloud condensation nuclei activation of limited solubility organic aerosol. *Atmos. Environ.*, 40(4), 605–617, 2006.
- Hyvärinen, A.P., Lihavainen, H., Viisanen, Y., Kulmala, M., 2004 : Homogeneous nucleation rates of higher n-alcohols measured in a laminar flow diffusion chamber. *J. Chem. Phys.*, 120, 11621-11633, 2004.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2007 : Climate Change 2007 : Synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment. [Core Writing team, Pachaury, R.K. and Reisinger, A.]. IPCC ,Geneva, Switzerland, 104pp, 2007.
- Jacobson, M. Z., 2001 : Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature*, 409, 695–697, 2001.
- Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., et al., 2004: Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols. *Science*, 303, 1659–1662, 2004.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, et al., 2005 : Organic aerosol and global climate modelling: A review. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053–1123, 2005.

- Khlystov, A.Y., Stanier, C., et Pandis, S.N., 2003: Water content and size dependent growth of ambient aerosol during Pittsburgh air quality study. *Journal of Aerosol Science*, vol 34, Supplement 1, 3-16, 2003.
- Knutson, E. O. and Whitby, K. T., 1975 : Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications. *J. Aerosol Sci.* 6, 443-451, 1975.
- Koehler, K. A., Kreidenweis, S. M., et al., 2006 : Water activity and activation diameters from hygroscopicity data – Part II: Application to organic species. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 795–809, 2006.
- Köhler, H. 1936: The nucleus in and the growth of atmospheric droplets. *Trans. Faraday Soc.* 32, 1152-1161, 1936.
- Kreidenweis, S. M., Koehler, K., et al., 2005: Water activity and activation diameters from hygroscopicity data – Part I: Theory and application to inorganic salts. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1357–1370, 2005.
- Kulmala, M. 2003 : How particles nucleate and grow. *Science*, 302, 1000–1001, 2003.
- Legrand, M., and Puxbaum, H., 2007 : Introduction of the CARBOSOL project: Present and Retrospective State of Organic versus Inorganic Aerosol over Europe. *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2006JD008271, in press.
- Li, Z., Williams, A.L., Rood, M.J., 1998 : Influence of Soluble Surfactant Properties on the Activation of Aerosol Particles Containing Inorganic Solute. *Journal of the Atmospheric Sciences*, Vol 55 (Issue 10), 1859-1866, 1998.
- Liu, B. Y. H., Pui, D. Y. H., et al., 1978 : Aerosol Mobility Chromatograph - New Detector for Sulfuric-Acid Aerosols. *Atmos Environ* 12, 99-104, 1978.
- Liu, Y., El Haddad, I., Scarfoglierio, M., et al., 2009 : In-cloud processes of méthacroléine under simulated conditions – Part 1: Aqueous phase photooxidation. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5093–5105, 2009.
- Marcolli, C., Luo, B., and Peter, T., 2004 : Mixing of the organic aerosol fractions: liquids as the thermodynamically stable phases. *J. Phys. Chem. A*, 108, 2216–2224, 2004.
- Massling A, L. S., Wiedensohler A and Covert, D., 2006 : Hygroscopic growth of sub-micrometer and one-micrometer aerosol particles measured during ACE-Asia. *Atmospheric Chemistry and Physics-Discuss.* 6, 12268-12300, 2006.
- Massling, A., Stock, M. and Wiedensohler, A., 2005 : Diurnal, weekly, and seasonal variation of hygroscopic properties of submicrometer urban aerosol particles. *Atmos Environ* 39, 3911-3922, 2005.

- Massling, A., Stock, M., Wehner, B., et al., 2009 : Size segregated water uptake of the urban submicrometer aerosol in Beijing. *Atmospheric Environment, Volume 43, Issue 8*, 1578-1589, 2009.
- Massling, A., Wiedensohler, A., Busch, B., et al., 2003 : Hygroscopic properties of different aerosol types over the Atlantic and Indian Oceans. *Atmos Chem Phys* 3, 1377-1397, 2003.
- Mayol-Bracero, O. L., Guyon, P., Graham, B., Roberts, G. C., et al., 2002 : Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia: 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction. *J. Geophys. Res.*, 107, 8091, doi:10.1029/2001JD000522, 2002.
- McFiggans, G., Artaxo, P., Baltensperger, U., Coe, H., et al., 2006 : The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2593–2649, 2006.
- McMurry, P. H. and Stolzenburg, M. R., 1989 : On the Sensitivity of Particle-Size to Relative-Humidity for Los-Angeles Aerosols. *Atmos. Environ.*, 23, 497–507, 1989.
- McMurry, P. H., Litchy, M., Huang, P. F., Cai, X. P., et al., 1996 : Elemental composition and morphology of individual particles separated by size and hygroscopicity with the TDMA. *Atmos Environ* 30, 101-108, 1996.
- Melin, F., and Zibordi, G., 2005 : Aerosol variability in the Po Valley analyzed from automated optical measurements. *Geophys. Res. Lett.*, 32, L03810, 2005.
- Mikhailov, E., Vlasenko, S., et al., 2004: Interaction of aerosol particles composed of protein and salts with water vapor: hygroscopic growth and microstructural rearrangement. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 323–350, 2004.
- Moore, R. H., Raymond, T. M., 2008: HTDMA analysis of multicomponent dicarboxylic acid aerosols with comparison to UNIFAC and ZSR. *Journal of geophysical research, VOL. 113, D04206*, 2008.
- Myhre, C. E. L. and Nielsen, C. J., 2004 : Optical properties in the UV and visible spectral region of organic acids relevant to tropospheric aerosols. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1759–1769, 2004.
- O'Dowd, C.D., Aalto, P.P., et al., 2004 : The use of the pulse height analyser ultrafine condensation particle counter (PHA-UCPC) technique applied to sizing of nucleation mode particles of differing chemical composition. *Aerosol Science* 35, 205–216, 2004.
- Oberdörster, G. 2001: Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *Int Arch Occup Environ Health*, 1-8, 2001.

- Odum, J. R., Jungkamp, T. P. W., et al., 1997 : The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapour. *Science*, 276, 96–99, 1997.
- Olivier, J. G. J., Bouwman, A. F., et al., 1999 : Sectoral emission inventories of greenhouse gases for 1990 on a per country basis as well as on $1^\circ \times 1^\circ$. *Environ. Science & Policy*, 2, 241–264, 1999.
- Olivier, J., Bouwman, A. F., et al., 1996 : Description of EDGAR Version 2.0: a set of emission inventories of greenhouse gases and ozone depleting substances for all anthropogenic and most natural sources on a per country basis and on $1^\circ \times 1^\circ$ grid. *RIVM Report nr.771060002 and TNO-MEP Report nr. R96/119*, 1996.
- Orsini, D.A., Wiedensohler, A., Stratmann, F.: 1999: A new tandem differential mobility analyser to measure the volatile sulfuric acid aerosol fraction, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 16:760, 1999.
- Pagels, J., Strand, M., Rissler, J., et al., 2003 : Characteristics of aerosol particles formed during grate combustion of moist forest residue. *J. Aerosol Sci.*, 34, 1043–1059, 2003.
- Paulsen, D., Weingartner E., Alfarra, R., and Baltensperger U. 2006 : Volatility measurements of photochemically and nebulizer-generated organic aerosol particles. *J. Aerosol Sci.*, 37(9), 1025–1051, 2006.
- Petäjä, T., Kerminen, V.M., Dal Maso, M., et al., 2007 : Sub-micron atmospheric aerosols in the surroundings of Marseille and Athens: physical characterization and new particle formation. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2705–2720, 2007.
- Petters, M. D., Kreidenweis, S. M., 2006: Cloud droplet activation of polymerized organic aerosol. *Tellus*; 58B, 196-205, 2006.
- Petters, M. D., Kreidenweis, S. M., 2007: A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1961–1971, 2007.
- Pinnick, R.G., Jennings, S.G., and Fernandez, G., 1987: Volatility of aerosol in the arid southwestern United States. *J. Atmos. Sci.*, 44, 562-676, 1987.
- Pio, C. A., Legrand, M., Oliveira, T., 2007 : Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe. *J. Geophys. Res.*, 112(D23), 2007 doi:10.1029/2006JD008038.
- Pöschl, U., 2002 : Formation and decomposition of hazardous chemical components contained in atmospheric aerosol particles. *J. Aerosol Med.*, 15, 203–212, 2002.

- Prenni, A. J., DeMott, P. J., and Kreidenweis, S. M., 2003 : Water uptake of internally mixed particles containing ammonium sulfate and dicarboxylic acids. *Atmos. Environ.*, 37(30), 4243–4251, 2003.
- Prenni, A. J., Petters, M. D., Kreidenweis, S. M., et al., 2007: Cloud droplet activation of secondary organic aerosol. *J. Geophys. Res.*, *accepted*, 2007.
- Putaud, J. P., Raes, F., et al., 2004 : A European aerosol phenomenology 2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2579–2595, 2004.
- Putaud, J.-P., Van Dingenen, R., et al., 2004: Size-segregated aerosol mass closure and chemical composition in Monte Cimone (I) during MINATROC, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 889–902, 2004.
- Raatikainen, T., Laaksonen, A., 2005: Application of several activity coefficient models to water–organic–electrolyte aerosols of atmospheric interest. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2475–2495, 2005.
- Radder, D.J., McMurry, P.H., 1986: Application of the tandem differential mobility analyzer to studies of droplet growth or evaporation. *Journal of aerosol science*, 17, 5, 771–787, 1986.
- Raes, F., van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J. P., et al., 2000 : Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmos. Environ.*, 34, 4215–4240, 2000.
- Randall, D. A., Wood, R. A., et al., 2007: Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change - Climate Models and their Evaluation. *Cambridge, United Kingdom, Cambridge University Press*, 2007.
- Raymond, T. M., Pandis, S. N., 2002 : Cloud activation of single-component organic aerosol particles. *J. Geophys. Res.*, 107(D24), 4787, 2002, doi:10.1029/2002JD002159.
- Rissler, J., Swietlicki, E., Zhou, J., Roberts, G., Andreae, M. O., et al., 2004 : Physical properties of the submicrometer aerosol over the Amazon rain forest during the wetto-dry season transition – comparison of modeled and measured CCN concentrations. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2119–2143, 2004.
- Roberts, G. C., Andreae, M. O., et al., 2001 : Cloud condensation nuclei in the Amazon Basin: “Marine” conditions over a continent. *Geophys. Res. Lett.*, 28(14), 2807–2810, 2001.

- Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M.K., et al., 2007: Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging. *Science*, *315*, 1259-1262, 2007.
- Rood, M.J., Covert, D.S., and Larson, T.V., 1987: Temperature and humidity controlled nephelometry: improvements and calibration. *Aerosol Sci. & Technol.* *7*, 57-65. 1987.
- Röösli, M., Theis, G., Künzli, N., 2001 : Temporal and spatial variation of the chemical composition of PM₁₀ at urban and rural sites in the Basel area, Switzerland. *Atmospheric Environment* *35*, 3701-3713, 2001.
- Saathoff, H., Naumann, K. H., Schnaiter, et al., 2003 : Coating of soot and (NH₄)₂SO₄ particles by ozonolysis products of alpha-pinene. *J. Aerosol. Sci.*, *34*(10), 1297–1321, 2003.
- Santarpia, J. L., Li, R. J., and Collins, D. R., 2004 : Direct measurement of the hydration state of ambient aerosol populations. *J. Geophys. Res.*, *109*, D18209, doi:10.1029/2004JD004653, 2004.
- Saxena, P., Hildemann, L. M., 1996 : Water-Soluble Organics in Atmospheric Particles: A Critical Review of the Literature and Application of Thermodynamics to Identify Candidate Compounds. *J. Atmos. Chem.*, *24*, 57–109, 1996.
- Saxena, P., Hildemann, L.M., McMurry, P.H., Seinfeld, J.H., 1995 : Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles. *Journal of Geophysical Research* *100*, 18 755-18 770, 1995.
- Schauer, C., Niessner, R., et al., 2004 : Analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography with fluorescence and mass spectrometry detection: air particulate matter, soot, and reaction product studies. *Anal. Bioanal. Chem.*, *378*, 725–736, 2004.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N., 1998 : Atmospheric Chemistry and Physics. *Wiley-Interscience publication*, 1998.
- Sellegri, K., Laj, P., Peron, F., Dupuy, R., Legrand, M., Preunkert, S., Putaud, J.P., Cachier, H., Ghermandi, G.: Mass balance of wintertime free tropospheric aerosol at the py de Dôme (France). *Journal of Geophysic Researchs*, 2003.
- Semeniuk, T. A., Wise, M.E., et al., 2007: Water uptake characteristics of individual atmospheric particles having coating. *Atmospheric Environment* *41*, 6225–6235, 2007.
- Sjogren, S., Gysel, M., Weingartner, E., et al., 2008 : Hygroscopicity of the submicrometer aerosol at the high-alpine site Jungfraujoch, 3580m a.s.l., Switzerland. *Atmos. Chem. Phys.*, *8*, 5715-5729, 2008.

- Stolzenburg, M. R. and McMurry, P. H., 1988 : TDMAFIT Users' Manual. Minneapolis, Minnesota, 1988.
- Svenningsson, B., Hansson, H.-C., Wiedensohler, A., et al., 1992 : Hygroscopic growth of aerosol particles in the Po Valley. *Tellus B*, 44, 556–569, 1992.
- Svenningsson, B., Hansson, H. C., Martinsson, B., et al., 1997 : Cloud droplet nucleation scavenging in relation to the size and hygroscopic behaviour of aerosol particles. *Atmos. Environ.*, 31, 2463–2475, 1997.
- Svenningsson, B., Hansson, H. C., Wiedensohler, A., et al., 1994 : Hygroscopic growth of aerosol-particles and its influence on nucleation scavenging incloud – experimental results from Kleiner-Feldberg. *J. Atmos. Chem.*, 19, 129–152, 1994.
- Svenningsson, B., Rissler, J., et al., 2006 : Hygroscopic growth and critical supersaturations for mixed aerosol particles of inorganic and organic compounds of atmospheric relevance. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 1937–1952, 2006.
- Swietlicki, E., Hansson, H.C., Hämeri, K., et al., 2008 : Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments—a review. *Tellus*, 60B, 432–469, 2008.
- Swietlicki, E., Zhou, J. C., Berg, O. H., Martinsson, B. G., et al., 1999 : A closure study of sub-micrometer aerosol particle hygroscopic behaviour. *Atmos. Res.*, 50, 205–240, 1999.
- Swietlicki, E., Zhou, J. C., Covert, D. S., Hameri, K., et al., 2000 : Hygroscopic properties of aerosol particles in the northeastern Atlantic during ACE-2. *Tellus B*, 52, 201–227, 2000.
- Textor, C., Schulz, M., Guibert, S., Kinne, S., 2007 : The effect of harmonized emissions on aerosol properties in global models – an AeroCom experiment. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4489–4501, 2007.
- Tong, C., Clegg, S. L., et Seinfeld, J. H., 2008: Comparison of activity coefficient models for atmospheric aerosols containing mixtures of electrolytes, organics, and water. *Atmospheric Environment*, 42, 5459–5482, 2008.
- Topping, D. O., McFiggans, G. B., Coe, H., 2005 : A curved multi-component aerosol hygroscopicity model framework: Part 1 – Inorganic compounds. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1205–1222, 2005.
- Topping, D., Coe, H., McFiggans, G., et al. 2004 : Aerosol chemical characteristics from sampling conducted on the Island of Jeju, Korea during ACE Asia. *Atmospheric Environment*, 38, 2111–2123, 2004.

- Tschiersch, J., Busch, B., et al., 1997 : Measurements of concentration, size distribution and hygroscopicity of Munich winter aerosol. *Journal of Aerosol Science* 28, Supplement 1, 209-210, 1997.
- Tunved, P., Nilsson, E.D., Hansson, H.C., et al., 2005 : Aerosol characteristics of air masses in northern Europe: Influences of location, transport, sinks, and sources. *J. Geophys. Res.*, 110, doi:10.1029/2004JD005085, 2005.
- Twomey, S., 1977 : The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds. *Journal of Atmospheric Sciences* 34, 1149–1152, 1977.
- Vakeva, M., Hameri, K. and Aalto, P. P., 2002 : Hygroscopic properties of nucleation mode and Aitken mode particles during nucleation bursts and in background air. *J Geophys Res-Atmos* 107, 2002.
- Vakeva, M., Kulmala, M., Stratmann, F. and Hameri, K., 2002 : Field measurements of hygroscopic properties and state of mixing of nucleation mode particles. *Atmos Chem Phys* 2, 55-66, 2002.
- Van Dingenen, R., Putaud, J. P., Martins-Dos Santos, S. and Raes, F., 2005 : Physical aerosol properties and their relation to air mass origin at Monte Cimone (Italy) during the first MINATROC campaign. *Atmos.Chem. Phys.* 5, 2203–2226, 2005.
- Van Dingenen, R., Raes, F., Putaud, J.P., 2004 : A European aerosol phenomenology—1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38, 2561–2577, 2004.
- Varutbangkul, V., Brechtel, F. J., et al., 2006 : Hygroscopicity of secondary organic aerosols formed by oxidation of cycloalkenes, monoterpenes, sesquiterpenes, and related compounds. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2367– 2388, 2006.
- Venzac, H., S. and Laj, P. 2007 : Nucleation events detected at the high altitude site of the puy de Dôme Research Station, France. *Boreal Env. Res.*, 12, 345–359, 2007.
- Venzac, H., Sellegri, K., Villani, P., 2009 : Seasonal variation of aerosol size distributions in the free troposphere and residual layer at the puy de Dôme station, France. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1465–1478, 2009.
- Villani, P., Picard, D., Sellegri, K., Laj, P., Kulmala, K., 2006 : The role of surface layers on particle hygroscopic properties. *Thèse de doctorat au LaMP*, 2006.
- Villani, P., Sellegri, K., Monier, M., Laj, P., 2006 : Effect of surface modification on the hygroscopic properties of natural aerosol particles. *Thèse de doctorat au LaMP*, 2006.

- Virkkula, A., Van Dingenen, R., Raes, F., Hjorth, J., 1999: Hygroscopic properties of aerosol formed by oxidation of limonene, alpha-pinene, and beta-pinene. *Journal of Geophysical Research* 104, 3569-3579, 1999.
- Vlasenko, A., Sjogren, S., Weingartner, E., et al.; 2005 : Generation of submicron Arizona test dust aerosol: Chemical and hygroscopic properties. *Aerosol Sci. Technol.*, 39, 452–460, 2005.
- Weingartner, E., Burtscher, H., Baltensperger, U., 1997 : Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles. *Atmospheric Environment*, 31, 2311-2327, 1997.
- Weingartner, E., Gysel, M., and Baltensperger, U., 2002 : Hygroscopicity of aerosol particles at low temperatures. 1. New low-temperature H-TDMA instrument: Setup and first applications. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 55–62, 2002.
- Wilson, R., Spengler, J., 1996: Particles in our air: concentrations and health effects. Harvard University Press, Boston, 1996.
- Wise, M. E, Surratt, J. D, Curtis, D. B, et al., 2003 : Hygroscopic growth of ammonium sulfate/ dicarboxylic acids. *J. Geophys. Res.*, 108(D20), 4638, doi:10.1029/2003JD003775, 2003.
- Woo Jin, A., Ravi K. P., Byong-Hyoek, L., 2007 : Aerosol volatility measurement using an improved thermodenuder: Application to secondary organic aerosol. *Aerosol Science* 38, 305 – 314, 2007.
- Yu, H., Kaufman, Y.J., Chin, M., et al., 2006 : A review of measurement-based assessments of the aerosol direct radiative effect and forcing. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 613–666, 2006.
- Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M. C., et al., 1999 : Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atm. Envir.*, 33, 2733–2743, 1999.
- Zhang, X. Q., McMurry, P. H., et al., 1993 : Mixing Characteristics and Water-Content of Submicron Aerosols Measured in Los-Angeles and at the Grand-Canyon. *Atmos. Environ. Part a – General Topics*, 27, 1593–1607, 1993.
- Zhou, J. C., Swietlicki, E., Berg, O. H., Aalto, P. P., et al., 2001 : Hygroscopic properties of aerosol particles over the central Arctic Ocean during summer. *J Geophys Res-Atmos* 106, 32111-32123, 2001.
- Zhou, J., Swietlicki, E., Hansson, H. C., and Artaxo P., 2002 : Submicrometer aerosol particle size distribution and hygroscopic growth measured in the Amazon rain forest during the wet season. *J. Geophys. Res.*, 107(D20), 8055, doi:10.1029/2000JD000203, 2002.

Liste des Tableaux

<i>Tableau 1 : Gammas de concentration en masse et en nombre de l'aérosol dans des environnements typiques. (Delmas et al., 2005)</i>	<i>20</i>
<i>Tableau 2 : Facteurs de grossissement mesurés pour certains composés/familles chimiques.</i>	<i>35</i>
<i>Tableau 3 : Facteurs de grossissement mesurés en fonction du type de masse d'air.</i>	<i>37</i>
<i>Tableau 4 : Valeurs des facteurs de grossissement pour le NaCl et le (NH₄)₂SO₄ à 90% d'humidité et D₀=100nm.</i>	<i>76</i>
<i>Tableau 5 : Résultats des mesures en volatilité sur des noyaux de NaCl recouverts de paraffine.</i>	<i>77</i>
<i>Tableau 6 : Résultats des mesures en hygroscopicité sur des noyaux de NaCl recouverts de paraffine.</i>	<i>78</i>
<i>Tableau 7 : Résultats des mesures en hygroscopicité sur des noyaux réfractaires de NaCl après volatilisation de la paraffine.</i>	<i>79</i>
<i>Tableau 8 : Résultats des mesures en volatilité sur des particules de suie de type GFG volatilisées à ≈200°C.</i>	<i>82</i>
<i>Tableau 9 : Résultats des mesures en hygroscopicité sur des particules de suie de type GFG humidifiées à ≈90%RH.</i>	<i>85</i>
<i>Tableau 10 : Résultats des mesures en hygroscopicité sur des particules de suie de type CAST "highOC" humidifiées à ≈90%RH.</i>	<i>85</i>
<i>Tableau 11 : Récapitulatif des équipes et de l'instrumentation présentes lors de la campagne FORMES à Marseille.</i>	<i>126</i>
<i>Tableau 12 : Récapitulatif des conditions météorologiques et du fonctionnement du HTDMA durant la campagne FORMES Marseille.</i>	<i>132</i>
<i>Tableau 13 : Tableau récapitulatif des mesures de volatilité à D₀=100nm et 25nm et 120°C lors de la campagne FORMES.</i>	<i>135</i>
<i>Tableau 14 : Tableau récapitulatif des mesures en volatilité en fonction des conditions synoptiques et locales à D₀=100 nm en journée.</i>	<i>137</i>
<i>Tableau 15 : Tableau récapitulatif des mesures en volatilité en fonction des conditions synoptiques et locales à D₀=100 nm la nuit.</i>	<i>137</i>
<i>Tableau 16 : Tableau récapitulatif des mesures en volatilité en fonction des conditions synoptiques et locales à D₀=25 nm en journée.</i>	<i>138</i>
<i>Tableau 17 : Tableau récapitulatif des mesures en volatilité en fonction des conditions synoptiques et locales à D₀=25 nm la nuit.</i>	<i>138</i>
<i>Tableau 18 : Tableau récapitulatif des mesures en hygroscopicité en fonction des conditions synoptiques et locales à D₀=100 nm en journée.</i>	<i>141</i>
<i>Tableau 19 : Tableau récapitulatif des mesures en hygroscopicité en fonction des conditions synoptiques et locales à D₀=100 nm la nuit.</i>	<i>141</i>
<i>Tableau 20 : Tableau récapitulatif des mesures en hygroscopicité en fonction des conditions synoptiques et locales à D₀=25 nm en journée.</i>	<i>143</i>
<i>Tableau 21 : Tableau récapitulatif des mesures en hygroscopicité en fonction des conditions synoptiques et locales à D₀=25 nm la nuit.</i>	<i>143</i>
<i>Tableau 22 : Récapitulatif des équipes et de l'instrumentation présentes lors de la campagne FORMES à Marseille.</i>	<i>153</i>

Tableau 23 : Tableau récapitulatif des mesures de volatilité à $D_0=100\text{nm}$ et 25nm lors de la campagne FORMES Grenoble.....	154
Tableau 24 : Comparaison des différentes fractions massiques des principaux composés chimiques mesurés par l'AMS entre les campagnes de Marseille et de Grenoble.....	156
Tableau 25 : Tableau récapitulatif des mesures de hygroscopicité à $D_0=100\text{nm}$ et 25nm lors de la campagne FORMES Grenoble.....	158
Tableau 26 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus en volatilité et en hygroscopicité au cours des campagnes FORMES Marseille et Grenoble.....	160
Tableau 27 : Tableau récapitulatif des mesures d'hygroscopicité de l'aérosol en zone urbaine dans la littérature.....	162
Tableau 28 : Fractions massiques des différents composés chimiques analysés durant la campagne FORMES Marseille.....	164
Tableau 29 : Tableau récapitulatif des mesures en mode VHTDMA en fonction des conditions synoptiques et locales à $D_0=100\text{ nm}$ en journée.....	175
Tableau 30 : Tableau récapitulatif des mesures en mode VHTDMA en fonction des conditions synoptiques et locales à $D_0=100\text{ nm}$ la nuit.....	175
Tableau 31 : Variations des facteurs de croissance hygroscopique et des fractions en nombre par rapport aux mesures d'hygroscopicité, en fonction des conditions synoptiques et locales à $D_0=100\text{ nm}$ en journée.....	176
Tableau 32 : Variations des facteurs de croissance hygroscopique et des fractions en nombre par rapport aux mesures d'hygroscopicité, en fonction des conditions synoptiques et locales à $D_0=100\text{ nm}$ la nuit.....	176
Tableau 33 : Taux de fonctionnement de l'appareil depuis son installation au sommet du puy de Dôme.....	185
Tableau 34 : Regroupement des différents modes hygroscopiques et de leur fractions en nombre, mesurés au puy de Dôme à trois périodes distinctes pour $D_0=25\text{nm}$ et 110nm	187
Tableau 35 : Variabilité Jour/Nuit des mesures d'hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en janvier 2009.....	192
Tableau 36 : Origine des masses d'air (rétrotrajectoires calculées à l'aide d'HYSPLIT) qui sont arrivées au sommet du puy de Dôme en janvier 2009 à 00h00 et 12h00.....	193
Tableau 37 : Variabilité de l'hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en janvier 2009 en fonction des conditions synoptiques.....	195
Tableau 38 : Variabilité Jour/Nuit des mesures d'hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en mai 2009.....	199
Tableau 39 : Origine des masses d'air (rétrotrajectoires calculées à l'aide d'HYSPLIT) qui sont arrivées au sommet du puy de Dôme en mai 2009 à 00h00 et 12h00.....	200
Tableau 40 : Variabilité de l'hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en mai 2009 en fonction des conditions synoptiques.....	201
Tableau 41 : Facteur de grossissement et fraction en nombre des différents modes mesurés en hygroscopicité en septembre 2008 au sommet du puy de Dôme lors de la campagne EMEP.....	206
Tableau 42 : Variabilité Jour/Nuit des mesures d'hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en septembre 2008.....	207
Tableau 43 : Origine des masses d'air (rétrotrajectoires calculées à l'aide d'HYSPLIT) qui sont arrivées au sommet du puy de Dôme en septembre 2008 à 00h00 et 12h00.....	208
Tableau 44 : Variabilité de l'hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en fonction des conditions synoptiques lors de la campagne EMEP.....	208

Tableau 45 : Composition chimique moyenne de l'aérosol mesuré au puy de Dôme en septembre 2008...216

Table 1 : Stability of relative humidity (RH) and temperature (T°) measured in the system. Means and standard deviations were calculated independently for each experiment.	102
Table 2 : Residual Volumic Fraction (RVF) of SOA formed at different reaction times, after heating in VTDMA at 100, 180 and 250°C. The diameter of the incident particles (selected in the first DMA) is 40 or 50 nm. The values of RVF are the average of two measurements.	104
Table 3 : GF values for HTDMA, VTDMA and VHTDMA and calculated hygroscopicity of the 250°C volatile volumic fraction (VVF) of "pure SOA" formed after different reaction times for 40 nm particles. RH =90.8% and oven temperature \approx 250°C.. The uncertainty is calculated as the standard deviation over the different scans performed for a given reaction time.	107
Table 4 : Residual Volumic Fraction (RVF) of "SOA + NaCl" aerosol formed after different reaction times, after heating in VTDMA at 100, 180 and 250°C. The diameter of the incident particles (selected in the first DMA) is 40 or 50 nm. The values of RVF indicated are obtained starting from the average of two measurements.	110
Table 5 : SOA volume fraction for each reaction time and each volatilization temperature, calculated according to equation (7). The approximated mass fraction was calculated using a density of 1.4 for SOA.	112
Table 6 : HGF of particles produced from the nebulization of a mixture of 100 ml of NaCl and the OH-oxidaiton product of methacrolein in the liquid phase, calculated from the ZSR theory and measured at RH=90.8%.	113

Liste des Figures

Figure 1 : Spectre dimensionnel de l'aérosol (nombre de particules par unité de volume et par gamme de taille en fonction de la taille des particules) schématisé et séparé en modes.	19
Figure 2 : Contributions des courbes de Raoult et Kelvin à la formation de la courbe de Köhler.	29
Figure 3 : Effet de l'humidification sur une population d'aérosols purs de diamètre initial $D_0=100\text{nm}$	31
Figure 4 : Croissance et décroissance hygroscopique de particules de NaCl ($D_0=100\text{nm}$) observées durant un cycle d'hydratation et de déshydratation. La courbe en noir représente la loi de Köhler théorique.	32
Figure 5 : Effet de l'humidification sur une population d'aérosols complexes de diamètre initial $D_0=100\text{nm}$	33
Figure 6 : Effet de la volatilisation sur une population d'aérosols complexes de diamètre initial $D_0=150\text{nm}$	47
Figure 7 : Schéma de fonctionnement du Mini CAST.	51
Figure 8 : Schéma de fonctionnement du VHTDMA développé au LaMP (Villani et al., 2008).	55
Figure 9 : Schéma de fonctionnement du HTDMA développé au LaMP.	57
Figure 10 : Humidogrammes réalisés avec du sulfate d'ammonium lors de la campagne d'intercalibration au PSI (Duplissy et al., 2009). Le HTDMA construit au LaMP est le n°6 (marqueurs noirs).	64
Figure 11 : Mesures d'hygroscopicité réalisées sur un AOS lors de la campagne d'intercalibration au PSI (Duplissy et al., 2009). Le HTDMA construit au LaMP est le n°6 (marqueurs noirs).	65
Figure 12 : Humidogramme réalisé à l'aide du VHTDMA avec du chlorure de sodium.	66
Figure 13 : Humidogramme réalisé à l'aide du HTDMA avec du sulfate d'ammonium.	68
Figure 14 : Humidogramme réalisé à l'aide du VHTDMA avec du chlorure de sodium (zoom réalisé sur la zone proche de 90% d'humidité).	69
Figure 15 : Banc de génération d'aérosol mis en place au sein du LaMP.	73
Figure 16 : Schéma descriptif du banc de génération et d'analyse.	74
Figure 17 : Mesures en volatilité réalisées sur de la suie type CAST high OC. Mise en évidence de l'impact de la température de volatilisation.	82
Figure 18 : Mesures en volatilité réalisées sur de la suie type CAST. Mise en évidence de l'impact du taux de carbone organique.	83
Figure 19 : Mesures hygroscopiques et thermiques d'une suie type CAST à $D_0=75\text{nm}$	86
Figure 20 : Evolution de l'hygroscopicité et de la volatilité d'une suie de type CAST en fonction du rapport de mélange O_2/fuel	87
Figure 21 : Mesures sur de la suie type CAST recouverte d'acide sulfurique à $D_0=100\text{nm}$	89
Figure 22 : Scheme of the aerosol generation and characterization experimental setup.	99
Figure 23 : Residual Volumic Fraction (RVF) of the SOA obtained after different aqueous-phase reaction times, using VTDMA oven temperatures of 100, 180 and 250°C.	105
Figure 24 : Humidogram of Pure SOA particles at 50 nm and for a reaction time of $t=14\text{h}$	108
Figure 25 : Localisation du site de mesure à l'échelle de l'agglomération.	125

Figure 26 : Force et direction du vent local. Exemple lors du jour 193 (11 juillet) pendant la campagne FORMES.	128
Figure 27: Mise en place d'un système de brise de mer dans l'après midi (Delmas et al, 2005)	129
Figure 28 : Rétrotrajectoires types de masses d'air a) continental, b) méditerranéen et c) océanique.	131
Figure 29 : Spectre moyen en hygroscopicité en fonction des différentes conditions météorologiques à $D_0 = 100\text{nm}$	145
Figure 30 : Spectre moyen en hygroscopicité en fonction des différentes conditions météorologiques à $D_0 = 25\text{nm}$	145
Figure 31 : Evolution temporelle de la fraction massique de certains composés hygroscopiques, du mode hygroscopique et de la fraction en nombre du mode hygroscopique à $D_0 = 100\text{nm}$ le 03/07/08.	147
Figure 32 : Evolution temporelle de la fraction massique de certains composés hygroscopiques, du mode hygroscopique et de la fraction en nombre du mode hygroscopique à $D_0 = 25\text{nm}$ entre le 01/07/08 et le 03/07/08.	148
Figure 33: Evolution des concentrations particulières (PM10 et PM2.5) et de la pluviométrie lors de la campagne FORMES à Grenoble en janvier 2009.	150
Figure 34 : Localisation du site de mesure à l'échelle de l'agglomération.	152
Figure 35 : Calibrations au sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Mise en évidence du problème au niveau d'une sonde d'humidité.	157
Figure 36 : Evolution temporelle des concentrations des principaux composés chimiques de l'aérosol étudié lors de la campagne FORMES à Marseille.	164
Figure 37 : Evolution temporelle de la fraction massique des composés hygroscopiques majeurs et du GF du mode hygroscopique à $D_0 = 25\text{nm}$	165
Figure 38 : Evolution temporelle de la fraction massique des composés hygroscopiques majeurs et du GF du mode hygroscopique à $D_0 = 100\text{nm}$	165
Figure 39 : Spectre moyen de la masse de l'aérosol en fonction de la granulométrie lors de la campagne de Marseille. Mise en évidence de la forte contribution des particules les plus grosses.	166
Figure 40 : Calcul du GF moyen lors de la campagne FORMES Marseille à l'aide des données de chimie selon l'hypothèse de mélange interne.	168
Figure 41 : Calcul des différents modes lors de la campagne FORMES Marseille à l'aide des données de chimie selon l'hypothèse de mélange externe.	170
Figure 42 : Calcul des différents modes lors de la campagne FORMES Marseille à l'aide des données de chimie selon l'hypothèse de mélange externe et en prenant en compte la fraction en nombre mesurée.	171
Figure 43 : Mise en évidence du problème lié aux mesures en VHTDMA lors de l'existence de plusieurs modes en volatilité.	173
Figure 44 : Description schématique du comportement de l'aérosol soumis à une volatilisation puis à une humidification lors de la campagne FORMES à Marseille et à $D_0 = 100\text{nm}$	177
Figure 45 : Cartographie en relief de la région de la chaîne des Puys mettant en évidence les différentes structures géologiques : chaîne des Puys et plaine de la Limagne (source Géoportail).	179
Figure 46 : Evolution de l'hygroscopicité moyenne mesurée au sommet du puy de Dôme à $D_0 = 25\text{nm}$ et 110nm	188

Figure 47 : Mesures d'hygroscopicité à $D_0=25\text{nm}$ au sommet du puy de Dôme en janvier 2009. Répartition de ces mesures en fonction de plusieurs modes hygroscopiques.	191
Figure 48 : Mesures d'hygroscopicité à $D_0=110\text{nm}$ au sommet du puy de Dôme en janvier 2009. Répartition de ces mesures en fonction de plusieurs modes hygroscopiques.	191
Figure 49 : Spectre granulométrique journalier moyen et concentration totale mesurés lors du mois de janvier 2009.	192
Figure 50 : Rétrotrajectoires types de masses d'air a) continental, b) océanique, c) méditerranéen et d) saharien.	194
Figure 51 : Spectres moyens en hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en fonction du type de masse d'air en janvier 2009 à $D_0=25\text{nm}$	196
Figure 52 : Spectres moyens en hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en fonction du type de masse d'air en janvier 2009 à $D_0=110\text{nm}$	197
Figure 53 : Mesures d'hygroscopicité à $D_0=25\text{nm}$ au sommet du puy de Dôme en mai 2009.	198
Figure 54 : Mesures d'hygroscopicité à $D_0=110\text{nm}$ au sommet du puy de Dôme en mai 2009.	198
Figure 55 : Spectres moyens en hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en fonction du type de masse d'air en mai 2009 à $D_0=25\text{nm}$	203
Figure 56 : Spectres moyens en hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en fonction du type de masse d'air en mai 2009 à $D_0=110\text{nm}$	203
Figure 57 : Spectre granulométrique journalier moyen et concentration totale mesurés lors du mois de septembre 2008.	205
Figure 58 : Mesures d'hygroscopicité à $D_0=25\text{nm}$ au sommet du puy de Dôme lors de la campagne EMEP.	206
Figure 59 : Mesures d'hygroscopicité à $D_0=110\text{nm}$ au sommet du puy de Dôme lors de la campagne EMEP.	206
Figure 60 : Spectres moyens en hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en fonction du type de masse d'air à $D_0=25\text{nm}$ lors de la campagne EMEP.	210
Figure 61 : Spectres moyens en hygroscopicité au sommet du puy de Dôme en fonction du type de masse d'air à $D_0=110\text{nm}$ lors de la campagne EMEP.	210
Figure 62 : Synthèse des mesures d'hygroscopicité réalisées au puy de Dôme à 25nm	212
Figure 63 : Synthèse des mesures d'hygroscopicité réalisées au puy de Dôme à 110nm	213
Figure 64 : Synthèse des mesures d'hygroscopicité réalisées au puy de Dôme à 25nm en fonction des différents types de masse d'air.	214
Figure 65 : Synthèse des mesures d'hygroscopicité réalisées au puy de Dôme à 110nm en fonction des différents types de masse d'air.	214
Figure 66 : Fractions massiques des principaux composants mesurés par l'AMS (+ le Black Carbon) au puy de Dôme pendant la campagne EMEP.	216
Figure 67 : Calcul du GF moyen lors de la campagne EMEP au puy de Dôme en septembre 2008 à l'aide des données de chimie selon l'hypothèse de mélange interne.	218
Figure 68 : Calcul des GF pour les modes 1 et 3 lors de la campagne EMEP au puy de Dôme en septembre 2008 à l'aide des données de chimie selon l'hypothèse de mélange externe.	219
Figure 69 : Calcul des GF pour les modes 2 et 3 lors de la campagne EMEP au puy de Dôme en septembre 2008 à l'aide des données de chimie selon l'hypothèse de mélange externe.	220

Annexes

Annexe 1 : Intercomparison study of six HTDMAs: results and general recommendations for HTDMA operation (Duplissy et al., 2009)

J. Duplissy, M. Gysel, S. Sjogren, N. Meyer, N. Good, L. Kammermann, V. Michaud, R. Weigel, S. Martins dos Santos, C. Gruening, P. Villani, P. Laj, K. Sellegri, A. Metzger, G. B. McFiggans, G. Wehrle, R. Richter, J. Dommen, Z. Ristovski, U. Baltensperger, and E. Weingartner

Abstract

We report on an intercomparison of six different hygroscopicity tandem differential mobility analysers (HTDMAs). These HTDMAs are used worldwide in laboratories and in field campaigns to measure the water uptake of aerosol particles and were never intercompared. After an investigation of the different design of the instruments with their advantages and inconveniences, the methods for calibration, validation and analysis are presented. Measurements of nebulised ammonium sulphate as well as of secondary organic aerosol generated from a smog chamber were performed. Agreement and discrepancies between the instrument and to the theory are discussed, and final recommendations for a standard instrument are given, as a benchmark for laboratory or field experiments to ensure a high quality of HTDMA data.

1 Introduction

Atmospheric aerosols are typically hygroscopic and absorb significant amounts of water at high relative humidity (RH). Hygroscopic growth with increasing RH influences the light scattering by particles, their potential to act as cloud condensation nuclei, and their chemical reactivity. The RH dependence of light scattering is one of the parameters needed to estimate the direct climate forcing by aerosol particles. Thus, the dry aerosol particle size distribution and their size-dependent hygroscopic growth factors must be known to model the humidity dependence of the light scattering of an aerosol. Efforts are currently undertaken to include the effects of hygroscopic growth of aerosol particles in global climate models (GCM) in order to better predict the scattering properties and size distribution of aerosols under varying humidity conditions (*Randall et al.*, 2007). The two most widely used techniques enabling measurement of the change in the amount of water absorbed in an aerosols particle for varying RH are the single aerosol particle levitation technique using an electrodynamic balance (EDB; *Tang and Munkelwitz*, 1993) and the hygroscopicity tandem differential mobility analyser (HTDMA; *Liu et al.*, 1978; *Swietlicki et al.*, 2008) technique. The EDB technique, which measures the properties of individual super-micrometer aerosol particles, is suitable for laboratory measurements. The HTDMA technique, which probes the hygroscopicity of all aerosol particles of a well-defined dry diameter at once, is suitable for field and laboratory measurements. HTDMA instruments cover the sub-micrometer diameter range, which contains the majority of the atmospheric aerosol particles.

All HTDMAs existing worldwide are custom built instruments and very few intercomparison studies between different instruments have been reported. This gap has been filled with this study as part of the EC project EUSAAR (European Supersites for Atmospheric Aerosol Research; <http://www.eusaar.net/>). Two intercomparison workshops have been conducted involving in total six different HTDMAs from five research groups with the aim to harmonise the design and the quality assurance protocols of HTDMAs. This was done in order to ensure comparability of field measurements taken by different research groups. The overall objective of EUSAAR is the integration for air quality and climate studies of measurements of atmospheric aerosol properties performed in a distributed network of 20 high quality European ground-based stations.

The goals of these two instrument intercomparison workshops were threefold: first, careful calibration of the instruments and validation of performance and accuracy by measurement of different pure aerosols with well-known behaviour; second, identification of the reason for discrepancies between the measurements from different instruments; third, instrument comparison using a complex organic aerosol with unknown properties. Secondary organic aerosol (SOA) generated in a smog chamber was chosen for that purpose. SOA is of particular interest because more than 50% of organic aerosol is formed via oxidation and subsequent condensation of gaseous compounds (*Kanakidou et al.*, 2005). Characterisation of the hygroscopic properties of such SOA is a topic of current research.

In conclusion to this study, recommendations for HTDMA operation within EUSAAR are presented. The instruments shown in this study have been upgraded accordingly in order to ensure quality and comparability of field measurements performed by the different instruments at the EUSAAR supersites.

2 Experimental section

2.1 HTDMA operation principle

During operation of an HTDMA, a quasi-monodisperse size cut of aerosol particles with dry diameter D_0 at $RH \leq 15\%$ is selected from a polydisperse aerosol using a differential mobility analyser (DMA). Upon exiting the first DMA (DMA1) the aerosol is conditioned in a controlled humid environment before being passed into the second DMA (DMA2), which is held at a well defined RH. DMA2 is used to detect the resulting equilibrium aerosol particle diameter $D(RH)$, which is normally larger than D_0 due to water absorption. The hygroscopic diameter growth factor (GF) is defined as the measured mobility diameter ratio:

$$GF(RH) = \frac{D(RH)}{D_0} \quad (\text{Equation 1})$$

The sizing of the aerosol particle size distribution after humidification can be done in two alternative ways. Either by ramping the voltage (diameter) set point at DMA2 in discrete steps (commonly referred to as differential mobility particles sizer, DMPS) or by scanning the diameter range with a continuous exponential voltage ramp (commonly referred to as scanning mobility particle sizer, SMPS), while recording the aerosol particle number concentration with a concentration particle counter (CPC). The former method is slightly slower, whereas the latter method may result in a smearing of the measurement signal, if too short scan times are used (*Weingartner et al.*, 2002). The total time for a single scan is of the order of 5 minutes, thus optimising the trade-off between maximising counting statistics and minimising the influence of variations of the aerosol concentration at the HTDMA inlet, which distort the recorded growth factor distribution. The measurement frequency can be increased considerably by constraining the scanned diameter range to a physically reasonable growth factor range for the aerosol being sampled and the RH set point.

2.2 Design of instruments

Six instruments, originating from five research groups from Australia, France, Great Britain, Italy and Switzerland participated in the two HTDMA intercomparison workshops conducted at the Paul Scherrer Institute (PSI), Switzerland, during summer 2006 and winter 2007. The Swiss group provided two HTDMAs, one of which (HTDMA1) was present during both campaigns. Technical specification and literature references for each HTDMA (named HTDMA1 through HTDMA6) are given in Table 1.

Figure 1 shows the corresponding schematics illustrating the different humidification systems, inputs and process variables for RH regulation and the temperature stabilised regions. These are key factors that influence the accuracy and reproducibility of the measurements.

2.2.1 Sheath air flow systems

All HTDMAs were designed with re-circulating sheath/excess air systems in the DMAs. This has the advantage of maintaining a more similar gas phase composition in the sheath air compared to the sample and facilitates easier sheath air RH control. Vacuum pumps are commonly used to generate recirculating sheath/excess air flows and have proven to be a robust method (*Biskos et al.*, 2006; *Johnson*, 2008; *Weingartner et al.*, 2002). HTDMA2 through HTDMA6 applied the closed loop/vacuum pump set-up using a critical orifice or mass flow controller to control the sheath/excess air flow rate (see Table 1). Important considerations when choosing a pump are leak tightness, stability of the flow rate and an inert head space. The pistons in vacuum pumps generally operate at a frequency low enough to cause periodic flow oscillations. Rapid flow rate oscillations caused by the pump diaphragm can be dampened using a series of flow through volumes (*Johnson et al.*, 2005) at the exit of the pump or by flow restrictions imposing a slight overpressure (*Fletcher et al.*, 2007; *Weingartner et al.*, 2002). In some setups, the overpressure tubes must be kept at a slightly higher temperature to avoid water condensation. Prior to the DMA temperature, equilibration can be achieved by directing the sheath air through an in-line heat exchanger. Exposure of the aerosol to higher temperatures inside a pump may also alter its chemical properties through changes in the

gas phase / aerosol partitioning. HTDMA1 worked also with a closed loop sheath/excess air set-up, whereas PID-controlled blowers instead of vacuum pumps were used to generate the air flow. Despite the fact that precise regulation of the blower power and leak tightness are critical (*Paulsen et al.*, 2006), this set-up has the advantage that the recalculating air stream is hardly heated nor compressed.

Table 1: Technical description of the six HTDMAs.

Specificities/HTDMA A	HTDMA1	HTDMA2	HTDMA3	HTDMA4	HTDMA5	HTDMA6
Reference paper	<i>Duplissy et al.</i> , (2008)	<i>Johnson et al.</i> , (2008)	Cubison et al., (2005); Gysel et al., (2007)	<i>Weingartner et al.</i> , (2002); <i>Gysel et al.</i> , (2002)	<i>Van Dingenen et al.</i> , (2005)	<i>Villani et al.</i> , (2008)
Humidification system						
water vapour source	bubbling air through liquid water	diffusion humidifier filled with water saturated vermiculite	bubbling air through liquid water	bubbling air through liquid water	heated liquid water, separated by a Nafion™ tube	controlled injection of liquid water on a heated resistance
<i>Humidity control</i>	PID controller & switching valves	PID controller & switching valves	Variable speed pumps mixing dry and wet air	PID controller & switching valves	Temperature of the heated liquid water	Injection of correct amount of water
<i>Humidification of the sample (Through what?)</i>	Nafion tube	Nafion tube	Gore Tex	Gore Tex	Nafion tube	Nafion tube
<i>Humidification</i>	sample flow only	both sample flow and sheath air	sample flow only	sample flow only	Prehumidification, (RH=50%) of sample flow, and sheath air	both sample flow and sheath air
<i>Feedback control for RH from second DMA</i>	No	Yes	No	Yes	No	Yes
<i>Residence time of the sample at the correct RH before entering the DMA [s]</i>	15	4	30	8	Prehumidification (RH=50%) of sample flow, and sheath air	2
<i>Prehumidification option or not</i>	No	No	Yes	No	Yes (RH=50%)	Yes
Humidification Performance						
<i>Time needed to go from 90% to dry and back to 90% RH [hr]</i>	10	0.5	1	5	1	0.5
<i>Maximun RH with good stability</i>	95	95	90	95	90	90
<i>RH stability under stable condition[%]±Standard deviation</i>	95±0.25	95±0.07	73±1	90±0.3	87±0.6	85±0.2
<i>Time used to perform RH stability[hr]</i>	10	4	12	5.5	6	9.5
<i>Capacity to keep stable RH if drop of the lab temperature</i>	Yes	Yes	Not tested	No	No	Yes
<i>Automatic humidogram</i>	Yes	Yes	Yes	Yes	No	No

RH sensor						
<i>Type of sensor (Dew Point/Capacitor)</i>	DewPoint mirror (Edge)	DewPoint mirror	DewPoint mirror (GE)	DewPoint mirror (Edge)	Capacitive sensor (Humicap Sensors from Vaisala)	4 Capacitive sensors
<i>Accuracy at 90% RH [%]</i>	±1.2	±1.2	±1.2	±1.2	±2	±2
<i>Precision of the sensor</i>	±0.1	±0.1	±0.1	±0.1	±1.7	±1.7
<i>Position of the probe in the system</i>	Exit air	Exit air	Exit air	Exit air	Exit air	Exit air
Flows system						
<i>Closed or open loop</i>	Closed	Closed	Closed	Closed	Closed	Closed
<i>Pump or blower</i>	Blower	Pump	Pump	Pump	Pump	Pump
<i>Regulation of the flows. (PID, MFC, Critical Orifice)</i>	PID	MFC	Critical Orifice	Critical Orifice	Critical Orifice	MFC
<i>Flow DMA 1 [l/min]</i>	6±0.01	10±0.05	5.5±0.01	3±0.01	8.6 ±0.1	10 ±0.05
<i>Flow aerosol DMA 1 [l/min]</i>	0.6 ±0.05	2±0.1	0.55±0.05	0.3±0.05	0.97 ±0.05	2 ±0.1
<i>Flow DMA 2 [l/min]</i>	3 ±0.01	5±0.05	5.5±0.01	3±0.01	8.7 ±0.1	5 ±0.05
<i>Flow aerosol DMA 2 [l/min]</i>	0.3 ±0.05	1±0.05	0.55±0.05	0.3±0.05	0.97±0.05	1 ±0.05
Temperature control system						
<i>First DMA</i>	Box T° regulated	none	none	Water bath not T° regulated	none	none
<i>Humidification part</i>	T° regulated	none	none	none	none	T° regulated
<i>Second DMA</i>	Box T° regulated	thermally isolated environment	Water bath not T° regulated	Water bath not T° regulated	thermally isolated environment	Box T regulated
<i>Specificities/HTDMA A</i>	HTDMA1	HTDMA2	HTDMA3	HTDMA4	HTDMA5	HTDMA6
Temperature stability during SOA measurement						
<i>First DMA (T+/-dT °C)</i>	25+/-0.1	Lab T.	Lab T.	Lab T.	Lab T.	Lab T.
<i>Humidification part (T+/-dT °C)</i>	25+/-0.1	Lab T.	Lab T.	Lab T.	Lab T.	Lab T.
<i>Second DMA (T+/-dT °C)</i>	20+/-0.1	Lab T.	Lab T.	Lab T.	Lab T.	19.5+/-0.3
HTDMA performance						
<i>Size measured with DMA1 set to select 100 nm diameter aerosol particles and standard deviation</i>	Workshop1 100±0.05 Workshop2 98.5±0.05	101±0.2	101.8±0.3	104.3±1	106.9 ±3.3	97 ±1
<i>Time performed for D₀ stability [hrs]</i>	48 and 24	9.5	22	28	3	2
<i>Measurable size range DMA2 [nm]</i>	30 to 600	~15 to 350	~20 to 800	30 to 600	30 to 350	~15 to 350
sizing mode: scanning / stepping	scanning	scanning	stepping	scanning	stepping	stepping
<i>Second CPC for total number variation exiting DMA1?</i>	No	No	No	No	No	Yes

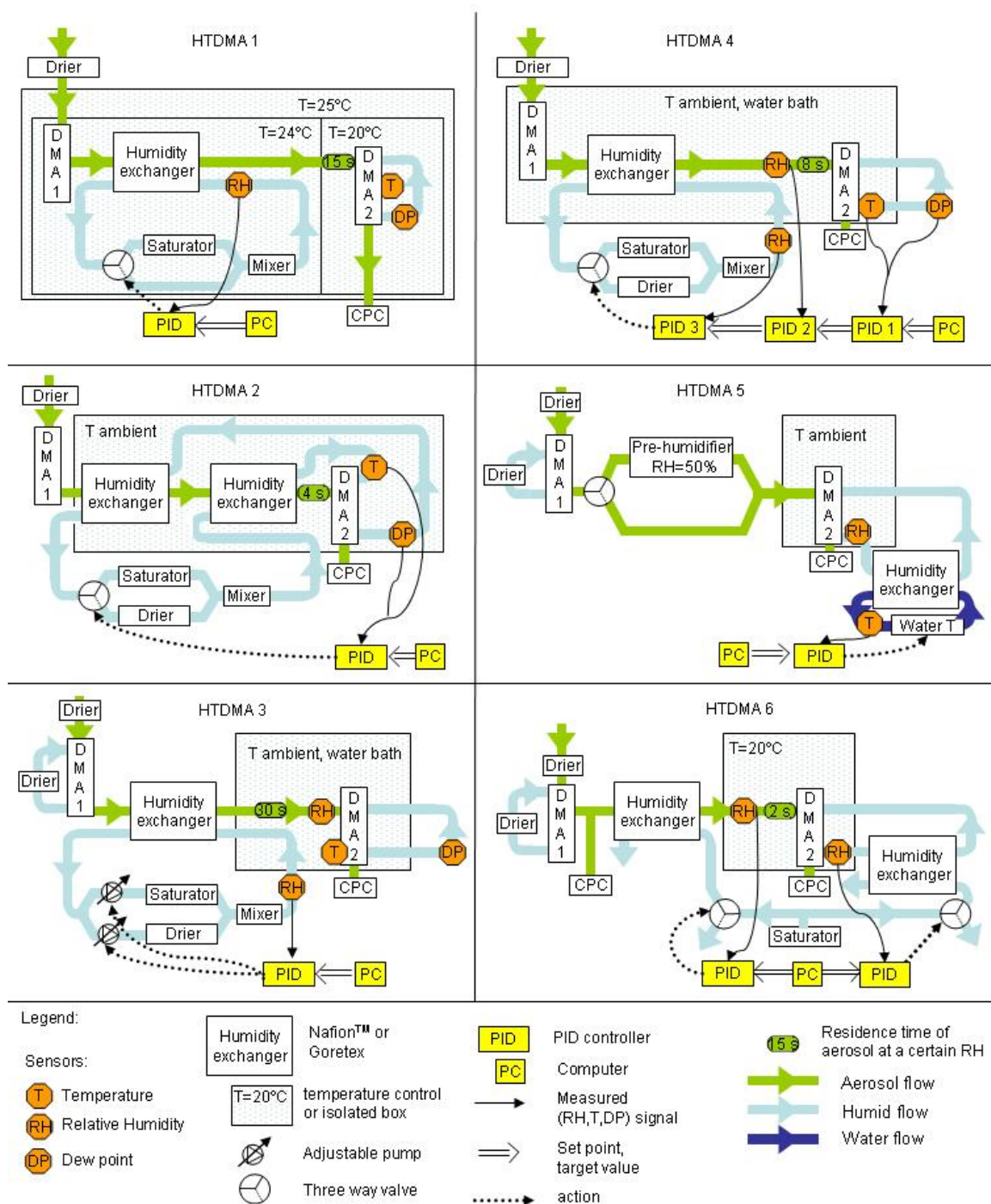


Figure 1: Schematics of all HTDMAs illustrating the humidity production principles, PID feedbacks for RH regulation, and temperature stabilised parts.

2.2.2 Temperature stability

Growth factor measurements in a HTDMA at a well defined RH are only possible if temperature gradients in DMA2 are ≤ 0.1 K because a temperature change of ± 0.1 K results in an RH change of $\pm 0.6\%$ at an RH of 90%. The first HTDMA systems used passive temperature control methods (*McMurry and Stolzenburg*, 1989) ideally keeping their systems in air-conditioned rooms or insulating them from their surroundings (*Virkkula et al.*, 1999), before active temperature control was introduced (*Brechtel et al.*, 2000; *Prenni et al.* 2001). Present HTDMA instruments use water baths (*Cubison et al.*, 2005; *Hennig et al.*, 2005; *Weingartner et al.*, 2002), temperature controlled cabinets (*Cocker III et al.*, 2001; *Duplissy et al.*, 2008; *Prenni et al.*, 2001; *Villani et al.*, 2008) or passive, insulated regions (*Johnson*, 2008; *Virkkula et al.*, 1999). HTDMA 1 & 6 of this study had at least DMA2 operated in a temperature controlled cabinets; HTDMA 3 & 4 had at least DMA2 submersed in a water bath; the DMA2s of HTDMA 2 & 5 were placed in a thermally isolated environment (see Figure 1 and Table 1).

2.2.3 Humidifier design and RH regulation

A requirement of aerosol humidifiers is that the aerosol particles are humidified in a controlled and stable manner. The humidification system must generate water vapour, transfer the water vapour into the aerosol sample and/or sheath air flows and regulate the resulting RH. Exclusive humidification of the aerosol sample flow is only possible for HTDMAs using a closed-loop sheath air set-up for DMA2, where the RH of the sheath air will follow the RH of the incoming sample flow with a certain delay. Additional humidification of the sheath air flow is required for HTDMAs with an open sheath/excess air set-up and it can also be applied to significantly shorten the response time to RH set point changes for HTDMAs using a closed-loop set-up.

The generation of water vapour can be achieved by passing air over a surface of liquid water, possibly separated by a membrane such as Goretex™ or Nafion™, by bubbling air directly through water, or by using a water vapour saturated vermiculite. From the vapour source, the transfer of the water vapour into the sample or sheath flow is normally done with a laminar flow humidity exchanger or through a membrane such as Goretex™ or Nafion™. A source of dry air is applied by most instruments for RH regulation or for active drying of the sample flow. Connecting a vacuum pump to a Nafion™ dryer is a technique to generate dry air, which does not need regular maintenance nor any regeneration. Alternatively, Nafion™ dryers are used, which with a dry purge air flow or diffusion (silica gel) dryers require a secondary source of dry air or regeneration of absorbent regeneration, respectively.

Regulation of the humidity has been achieved by mixing humid and dry air in variable proportions (*Biskos et al.*, 2006; *Cubison et al.*, 2005; *Johnson*, 2008; *McMurry and Stolzenburg*, 1989; *Weingartner et al.*, 2002), by temperature control of the liquid water, which acts as the vapour source (*Virkkula et al.*, 1999), or by a combination of these two methods (*Cruz and Pandis*, 2000). HTDMA1, 2, 3 and 4 can perform a scanning of the RH in DMA2 automatically, while HTDMA5 and 6 require manual operation for RH set point changes. The latter makes it more difficult to achieve sufficient RH resolution in the hydration curve needed e.g. for a precise characterization of the deliquescence transition

(see Section 3.2). The humidification set-up of the instruments involved in this intercomparison workshop are summarised in Table 1 (see also Figure 1).

2.2.4 Residence time of the aerosol at high RH

A sufficient residence time for growth factor equilibration at an RH virtually equal to the RH in DMA2 is required such that no significant growth occurs during sizing in DMA2. Various papers have discussed whether organic/inorganic aerosol mixtures show mass transfer limitations of water uptake (contrary to pure inorganic salts which equilibrate within timescales of <1 s). *Kerminen et al.* (1997) considered the gas-phase transfer to particles before cloud activation, and calculated equilibration times <1 s. However, *Chuang et al.* (2003) found during a field study in Mexico City that 0-2% of the aerosol particles exhibited growth times larger than 2-3 s, which was explained by a low mass accommodation coefficient. *Sjogren et al.* (2007) and *Chan and Chan* (2005) showed in laboratory experiments that certain organic substances mixed with inorganic salts can have equilibration times larger than 40 s. Therefore HTDMAs should be equipped with a residence chamber held at an RH virtually equal to the RH in DMA2, where the aerosol particles have sufficient time for equilibration before sizing in DMA2. On the other hand volatile aerosol particles may suffer from evaporation artefacts inside the HTDMA if the residence time exceeds a few tens of seconds. *Gysel et al.* (2007) and *Mikhailov et al.* (2004) demonstrated that this artefact occurs for ammonium nitrate particles and it can be expected that also other compounds (e.g. semivolatile organics) may show this effect. Evaporation artefacts, which will most likely lead to an underestimation of the GF, can be minimised by shortening the residence time or by decreasing the temperature. Clearly further studies are needed to identify the optimum residence time. Residence times of the different HTDMA instruments used in this study are given in Table 1.

In addition to the residence time effects, *Biskos et al.* (2006) observed that significant differences between the RH of sample and sheath flow ($\geq 3\%$ RH), can lead to erroneous results for inorganic salts. Therefore it is recommended to keep the RH difference between aerosol sample flow and sheath air flows as small as possible, ideally $\leq \pm 2\%$. This is impossible in systems which do not control the humidity in the sample flow, but only in the DMA2 sheath flow such as HTDMA5. This system has only an uncontrolled pre-humidifier in the aerosol sample flow while operating above 60% RH. It is shown below (See Sections 4.1.4 and 4.2) that this can cause measurement artefacts. The humidification system of HTDMA2, with a single humid purge flow for the humidification of sheath air and aerosol sample flows, keeps the RH differences to a minimum (*Johnson et al.*, 2008). Data presented in this paper are only reported if the RH difference was $\leq 2\%$ (except for HTDMA5 which can not fulfill this criterion due to its design).

2.2.5 Measurement of the relevant RH

The relevant RH which determines the equilibrium GF measured by the HTDMA is when the GF is at equilibrium at the beginning of DMA2 and assuming no RH change within the classification region of DMA2. Measurement of the RH is normally the major source of uncertainty in HTDMA GF measurements. Previous studies have reported GF data with an RH uncertainty of up to $\pm 4\%$ RH (*Prenni et al.*, 2007). As an example the

theoretical GF of pure ammonium sulphate at an RH of 86 and 94% is 1.61 and 2.01, respectively, thus illustrating the large GF uncertainty imposed through the RH uncertainty. Except HTDMA5 and 6, all HTDMAs of this study measured the RH indirectly through accurate temperature and dew point measurements using a PT100 resistance temperature detector (RTD) and a dew point mirror (DPM), respectively. HTDMA5 and 6 used capacitive RH sensors (Humicap Sensors from Vaisala) for direct RH measurements, which are less expensive but also less accurate. For this study the temperature probes were placed in the water bath (HTDMA4), attached to the outer wall of DMA2 (HTDMA1), inside DMA2 (HTDMA3), or in the excess air flow (HTDMA2). For a typical dew-point hygrometer, the accuracy of the temperature and dew point temperature measurement is $\pm 0.15^\circ\text{C}$, translating into a RH accuracy of $\pm 1.2\%$ at 90% RH and $T=20^\circ\text{C}$. In comparison, capacitive sensors have generally an accuracy of $\pm 1.5\%$ when measuring within their specified RH range. A further advantage of dew point sensors is that only the temperature has to be measured in the DMA2 while the dew point can be monitored at some distance of DMA2, as long as the partial pressure of the water vapour is not altered by e.g. pressure drop in the transfer line. In contrast, capacitive RH measurements have to be done directly in DMA2 or two additional temperature measurements are needed for correction of temperature changes. Most HTDMA instruments can reliably measure at $\text{RH} \leq 90\%$ RH, whereas measuring at $\text{RH} \geq 95\%$ is a challenge. Reaching 95% RH is only possible with optimised humidifiers (e.g. HTDMA2) or by cooling the sample flow after humidification (e.g. HTDMA1). Furthermore, the risk of condensation increases and possible consequences are high voltage arcs in DMA2 potentially damaging the instrument.

2.3 Aerosol generation

The HTDMA intercomparison was done with inorganic salts with known hygroscopic growth and with secondary organic aerosols produced by photochemical oxidation of gaseous precursors. The latter was used as a proxy for ambient secondary organic aerosol.

2.3.1 Nebulisation of inorganic salts

Artificial aerosol particles were generated by nebulisation of a ~ 0.05 g/l salt solution ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, purity $>99.5\%$, Fluka; NaCl, $>99.5\%$, Merck; NaNO_3 , $>99\%$, Merck) in MilliQ water. The atomizer (TSI type 3076) was operated with clean air from a pure air generator (AADCO 737-series 15 A). The solution droplets were dried in a custom-built diffusion dryer with a residence time of ~ 60 s prior distribution to all HTDMAs. All HTDMAs were supplied with aerosols from the same nebuliser in order to exclude potential discrepancies between instruments caused by differences in the samples.

2.3.2 Secondary aerosol formation in a smog chamber

Photo-oxidation experiments were carried out in a 27-m^3 Teflon chamber (Paulsen *et al.*, 2005) at 20°C and 50% RH and with $10 (\pm 2)$ ppb of NO_2 . α -pinene (Aldrich, 98%) was evaporated in a heated glass sampling bulb and flushed into the humidified chamber with pure air to generate a mixing ratio of $20 (\pm 2)$ ppb. Rather low, atmospherically relevant precursor concentrations were chosen because it had been shown that high precursor

concentrations reduce the hygroscopicity of photo-oxidized SOA due to gas-to-particle partitioning effects of the aerosol (*Duplissy et al.*, 2008). Four xenon arc lamps (4 kW each) were used to simulate the solar light spectrum and initiate the photochemical reaction. Before turning on the lights the mixture was allowed to equilibrate within the chamber for approximately 30 minutes. Nucleation of SOA particles was observed one hour after the lights were switched on, followed by condensational growth to a final diameter after 8 hours of photo-oxidation. The aerosol particle number size distribution was measured using a TSI 3936 long column SMPS. The dry diameter selected by the HTDMAs was chosen to follow the current modal size of the SOA particle distribution, in order to make sure that the dominant fraction (at least 80%) of selected aerosol particles carried a single charge.

3 Calibration, validation and data analysis

3.1 Calibration

The aerosol particle sizing by the DMAs as well as the RH measurement can be checked and calibrated independently. Sizing is crucially dependent on correct flow rates and high voltage (HV) applied to the DMA. Therefore, all flows in the system, the analogue output for controlling the HV supply as well as the HV amplification factor must be calibrated. The performance of the DMAs can be tested with certified particles of known size such as polystyrene latex (PSL) spheres, though this is difficult for diameter <100 nm. Stable sizing by DMA1 and DMA2 in addition to exact knowledge of possible small sizing offsets is a prerequisite for accurate HTDMA measurements. Both can be tested by a dry offset calibration measurement using a non-volatile aerosol, where the humidification is simply switched off. Eventually DMA2 will stabilize at the same RH as DMA1 and hence the true GF of aerosol particles passing the HTDMA will be unity. The corresponding measured GF reveals the offset of the two DMAs. Correction of this offset in all measurement data is done by using the actual measured D_0 as a reference diameter for the calculated growth factors according to *Gysel et al.* (2008). The temporal variability of the actual measured D_0 indicates the sizing stability of the HTDMA. Additionally, the final RH in DMA2 shows whether the RH in DMA1 is sufficiently low.

The temperature and dew point temperature probes of a DPM can be independently calibrated. A common way to calibrate capacitive RH sensors or to validate DPM measurements is to expose them to the equilibrium RH above a saturated salt solution at a range of relevant temperatures. Equilibrium RH values for various temperature saturated salt solutions can be found in literature (e.g. *Tang and Munkelwitz*, 1993). A calibration curve can be applied to correct the RH measurement of the capacitive sensors. Indirect RH calibration of RH sensors through measurement of the GF of pure salts is not recommended because the measured GFs can be biased by further effects such as non spherical particle shape (shape factor), restructuring, impurities, RH gradients in the DMA2, not accurate flow in DMA2. For dew point sensors, it is recommended to perform also a saturation test. The measured dew points can periodically be checked by feeding air saturated with water vapour into the dew point sensors at a well defined temperature (the same temperature as in the DMA2) and by measuring the resulting dew point and DMA2 temperature (*Duplissy et al.*, 2008; *Weingartner et al.*, 2002). This allows an internal calibration of the dew point sensors by adjusting the measured dew point temperatures to

the measured DMA2 temperature. Care has to be taken that no water is lost by condensation in the transfer lines.

3.2 Validation of HTDMA accuracy

Periodic validation of accuracy and performance of a HTDMA should be tested with measurements of pure test substances with known hygroscopic properties such as ammonium sulphate.

The equilibrium size of inorganic aerosol particles in humid air often shows a hysteresis depending on their RH history (*Seinfeld and Pandis, 2006*). A crystalline particle exposed to increasing RH does not significantly change its size until the deliquescence relative humidity (DRH) is reached and a solution droplet is formed. At $RH > DRH$ the particle is always present as a solution droplet. Once in the liquid phase, the particle can exist in a meta-stable equilibrium state as a supersaturated solution droplet at a $RH < DRH$. Recrystallisation occurs at the efflorescence relative humidity (ERH) which is given by the supersaturation at which crystallization takes place. Hysteresis effects are very distinct for some inorganic salts such as sodium chloride or ammonium sulphate. Due to insoluble impurities, the crystallisation can occur at higher RH than the ERH. The DRH, ERH, and RH history of an atmospheric particle determines whether it is present as a solid or a liquid particle (*Colberg et al., 2003; Wang et al., 2008*), which is an important factor for many atmospheric impacts. Accurate measurement of DRH and ERH is hence an important specification of HTDMA instruments.

A standard online method to verify the accuracy of the measured RH is to measure the deliquescence point of pure salts (e.g. $(NH_4)_2SO_4$ and NaCl). However, accurate determination of the deliquescence transition may be difficult or even impossible depending on the HTDMA set-up (see Section 2.2.3). Therefore, it is recommended to measure complete humidograms of ammonium sulphate including a full hydration curve with the deliquescence transition. A validation at a single RH is only a weak test because compensating effects from DMA performance, shape factors, restructuring, RH bias or impurities cannot be excluded. The measurement of a full hydration curve helps to distinguish between sizing or RH measurement errors resulting in vertically or horizontally biased data points, respectively.

3.3 Standard data analysis

A first step of the data analysis is the determination of the actual measured D_0 as opposed to the nominal D_0 in order to account for small sizing offsets between the two DMAs as discussed in Section 3.1. The next step involves the inversion of the raw data with an appropriate algorithm (*Swietlicki et al., 2008*). We applied the TDMA inversion approach (TDMA_{inv}) developed by Gysel *et al.* (2008). This algorithm uses a full TDMA kernel function and approximates the inverted growth factor probability density function (GF-PDF) as a piecewise linear function. The inversion routines are largely automated and the TDMA_{inv} toolkit is available on the web (<http://people.web.psi.ch/gysel/>). Alternative inversion approaches are e.g. the TDMAfit algorithm introduced by Stolzenburg and McMurry (1988), which approximates the GF-PDF as a superposition of multiple Gaussians.

During measurements at a nominally constant RH the RH in DMA2 typically varies around the target value. An empirical correction (Equation 3 in the paper by Gysel *et al.* 2008) accounting for such small RH variations has been applied to all GF values measured during constant RH experiments, whereas only data within a band of $\pm 2\%$ RH were considered. This correction assures comparability of the results reported by the instruments also if the actual RH in DMA2 differed slightly.

3.4 Interference of doubly charged aerosol particles

A DMA selects aerosol particles by their electrical mobility which depends on their physical diameter and elementary charge. Therefore, aerosol particles selected by DMA1 of a HTDMA can have different physical diameters if they carry a different number of charges, with the following consequences (Gysel *et al.*, 2008): Firstly, the physical diameter of the selected dry aerosol particles may not be well defined, e.g. if the number fraction of singly and doubly charged aerosol particles is comparable. Secondly, the measured single charge equivalent mobility growth factor is smaller than the physical diameter growth factor for aerosol particles carrying multiple charges due to the nonlinearity of the Cunningham slip correction. The relative number fractions of singly, doubly or triply charged aerosol particles behind DMA1 depend on the shape of the polydisperse number size distribution of the dry aerosol particles entering the HTDMA. For illustration, Figures 2a and 2b show two examples of number size distributions, as observed during field measurements, along with the calculated size dependent number fractions of singly, doubly and triply charged aerosol particles.

Often the singly charged aerosol particles dominate ($>80\%$) and the HTDMA data analysis is straight forward and not biased by the multiply charged aerosol particles. Sometimes the number fraction of multiply charged aerosol particles is significant at certain diameter ranges – e.g. at $D_0 \approx 150$ nm in Fig. 2a or at $D_0 \approx 60$ nm in Fig 2b. In such cases the HTDMA signal is a superposition of contributions from different dry sizes, and hence an accurate retrieval of the growth information is impossible. Therefore HTDMA measurements must always be accompanied by number size distribution measurements and subsequent removal of those HTDMA data points, where the number fraction of singly charged aerosol particles dropped below a critical limit ($\sim 80\%$). This applies for field measurements but is also important for measurements of laboratory generated particles: Nebulised aerosol particles are often relatively large (modal dry diameter >100 nm) and the HTDMA measurement of $D < 100$ nm can be significantly biased by multiply charged aerosol particles.

Accurate data analysis is also possible if multiply charged aerosol particles dominate after size selection with a number fraction of more than $\sim 80\%$ of doubly (or triply) charged aerosol particles. In such cases the HTDMA kernel function for two (or three) charges must be used for the inversion of the raw measurement distribution functions (Gysel *et al.*, 2008). Alternatively the raw data can first be analysed as if all aerosol particles were singly charged, followed by correction of the obtained growth factors with a size and GF dependent offset as shown in Fig. 3. The technique of setting the DMA1 to a voltage, where predominantly doubly (or triply) charged aerosol particles were selected, has been used in a recent smog chamber study to extend the measurement range of HTDMA to larger diameters ($D_0 = 250\text{--}575$ nm) (Duplissy *et al.*, 2008).

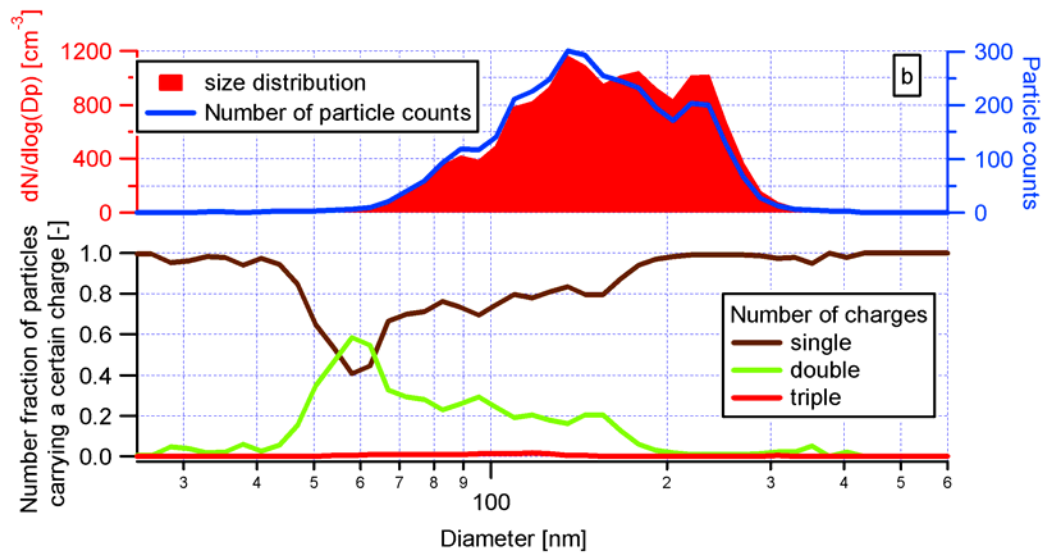


Figure 2: This figure shows an example of ambient aerosol number size distribution (red shadings). The blue line indicates the raw counts recorded by the CPC as a function of electrical mobility diameter set at the DMA. The bottom panels show the proportion of aerosol particles carrying 1, 2, or 3 charges. In the example, the singly charged aerosol particles dominate (~80%) at set diameters bigger than 105 nm and an accurate HTDMA analysis is possible. Between diameter of D0_60 nm and D0_105 nm the selected physical diameter is not well defined because ~40% of the aerosol particles are doubly charged, and data analysis is hampered. At D0_60 nm doubly charged particles dominate (~60%).

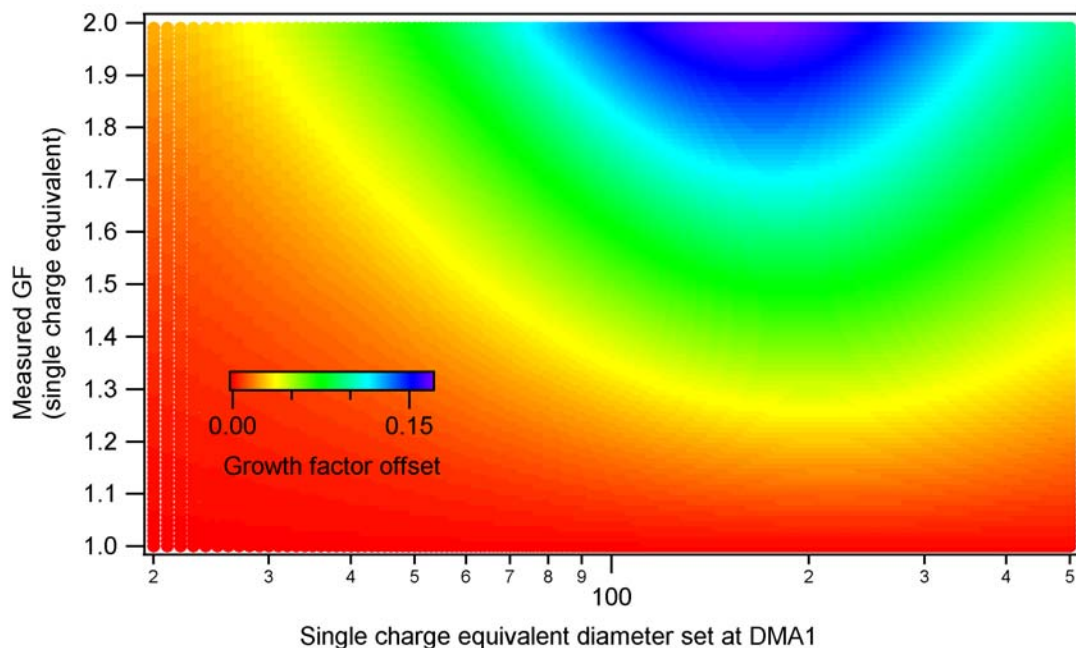


Figure 3: Growth factor offset due to doubly charged aerosol particles. This figure shows a two-dimensional plot of the GF offset for doubly charged aerosol particles as a function of the diameter set at DMA1 and the single charge equivalent GF measured, defined as $GF_{\text{true}} = GF_{\text{measured}} + GF_{\text{offset}}$

4 Results and discussion

Here we first present several experiments conducted with pure ammonium sulphate which aim to validate the accuracy and performance of HTDMA1 through 6 against theory. A second series of experiments with SOA provides an intercomparison of the HTDMAs with a complex organic sample, where the actual behaviour is not known. This is followed by a discussion of discrepancies found between the measured GFs and theory as well as between the instruments.

4.1 Validation experiments with pure ammonium sulphate

4.1.1 Sizing stability

Dry ammonium sulphate particles were used to validate the stability of the diameter measurement. For this purpose the humidification of the HTDMA was switched off and the difference of the measured GF from unity revealed the sizing offset of the two DMAs (see above). The temporal variability of the actual measured D_0 indicates the sizing stability of the HTDMA. All instruments of this study were fairly stable with a temporal variability of D_0 of less than $\pm 1\%$ (see Table 1).

4.1.2 RH stability under constant laboratory temperature conditions

Here we show that the ability of a HTDMA to maintain constant RH is primarily determined by its humidification control and feedback system and how the critical parts are shielded against external temperature variations. All HTDMAs were able to hold the variability of the RH measured in DMA2 within the uncertainty imposed by the accuracy of this measurement (Table 1 and Figure 1). HTDMA2, 4, and 6 are able to maintain a relatively constant RH in DMA2 (within $\pm 0.4\%$ RH) because they use a PID controlled feedback from the RH measured in DMA2 to the humidifier load. HTDMA3 and 5 which do not have any RH feedback from DMA2 were less stable with a standard deviation higher than $\pm 0.6\%$ RH to the target value. HTDMA1, completely enclosed in a temperature controlled housing, achieved high stability with a standard deviation of $\pm 0.25\%$ RH even without a PID controlled feedback.

4.1.3 RH stability under variable laboratory temperature conditions

Room temperature is often subject to considerable variations, particularly during field campaigns with basic facilities influenced by e.g. warming solar radiation or opening of windows and doors. The HTDMAs should still be able to acquire accurate GF measurements and whenever possible precisely at the set point RH. Tests with simulated room temperature drops were performed to reveal the robustness of the individual systems against such perturbations. Each system was first measuring the GF of ammonium sulphate at a stable laboratory temperature of 24°C and at a constant RH (90, 85 or 40%, depending on the instrument/experiment). Then all doors and windows were opened leading to a sudden temperature drop down to $\sim 14^\circ\text{C}$. HTDMA2 and 3 were tested separately with citric acid as a test salt. RH variations in DMA2 are undesirable though acceptable if they remain within limits. However, this is only true if the GF

measurements remain accurate despite the RH drifts imposed by the room temperature variations. The RH stability (right ordinate) of the HTDMAs during the above temperature drop test as well as the corresponding relative accuracy of the measured GFs (right ordinate) are illustrated in Figure 4. The relative GF bias, GF_{bias} , is defined as:

$$GF_{bias} = \frac{GF_{measured} - GF_{theory}(RH_{measured})}{GF_{theory}(RH_{measured})} \quad (\text{Equation 2})$$

where $GF_{measured}$ is the measured GF and GF_{theory} is the theoretical GF of the sample at measured RH, $RH_{measured}$. GF_{bias} should be less than ~3% for a well calibrated HTDMA. This corresponds to ± 0.05 uncertainty of ammonium sulphate GF at 90% RH.

HTDMA1 is not at all affected by the temperature drop because all relevant parts are in a temperature controlled housing, and hence the RH remains constant and the measured GFs accurate. HTDMA2 is not insulated and the temperature of its second DMA dropped by 6°C roughly following the room temperature (not shown). Nevertheless the RH remained constant thanks to the short response time of the humidification system and all measured GFs were accurate. HTDMAs4, 5, and 6 were not able to keep the RH constant. The temperature of DMA2 is held constant in HTDMA4 and 6, while a considerable part of the sheath flow loop of DMA2 is exposed to ambient temperature. A drop or increase of laboratory temperature leads to a lower or higher RH in the external parts of the sheath flow loop, respectively, and all water absorbing parts such as filters then act as a source or sink of water vapour. This effect drives the RH in DMA2 off its target value, unless the counteracting regulation capacity of the humidification system is strong enough. Distinctly lower laboratory temperatures compared to DMA2 can also lead to condensation in the external parts of the sheath flow loop, in which case an effective RH control is impossible. Similar effects are responsible for the RH drift of HTDMA5 where the humidifier is held at constant temperature but not the DMA2. These two effects are the cause of the RH drop seen in Figure 4 at time zero. The GF_{bias} values in Figure 4 show that the sharp temperature drop also causes large systematic measurement errors of up to 50% in HTDMA5 and 6, i.e. the particles were sometimes not deliquesced despite a measured RH clearly above 80%. HTDMA6 showed up to 3 growth modes indicating rapid RH fluctuations or strong inhomogeneity within the flow. HTDMA3 was running a humidogram during the temperature drop and therefore no conclusion can be drawn for its ability to keep a constant RH within varying laboratory temperature. However, even at a low RH (10%) an increase of GF_{bias} was observed (from 0 to 5%) during the first 2 hours of the temperature drop. A consequence of the occurrence of GF_{bias} larger than a few percent is that all measurements conducted under conditions with varying laboratory temperature exceeding a critical gradient must be treated as invalid.

Concluding, it is best to have the whole HTDMA system including sheath air loops in temperature controlled boxes/baths. A reduction of the water absorption capacity in the external parts of the sheath flow loop helps increasing the robustness of the RH control for those systems that are not completely temperature controlled.

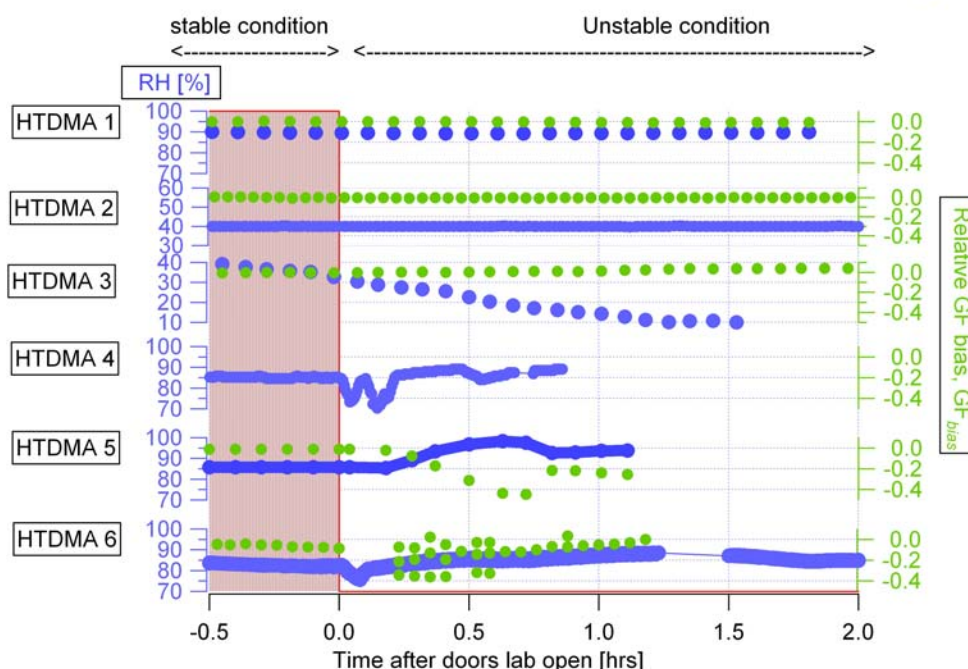


Figure 4: Testing the influence of a laboratory temperature drop from 24°C to 14°C on the RH stability and measurement accuracy. The blue dots (left axis) show the RH inside DMA2. The relative deviation of the measured GF from the theoretical value (calculated from *Topping et al. 2005*) corresponding to the measured RH is shown as green dots (right axis). Negative and positive GF_{bias} (See Equation 2) mean negative and positive deviations from theory, respectively. HTDMA4 was not measuring GFs during this test and HTDMA3 was running a humidogram.

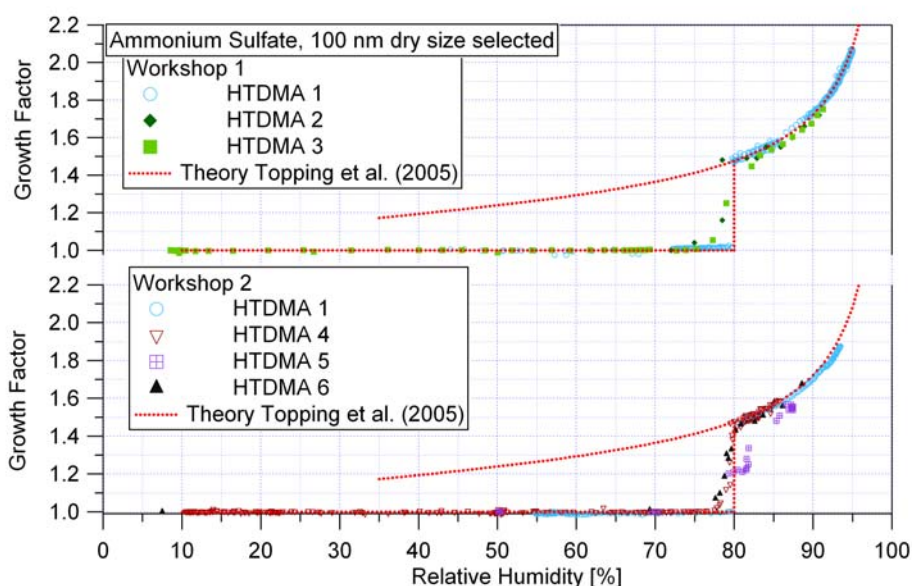


Figure 5: Humidograms of ammonium sulphate measured with the 6 HTDMAs. Data points describe GF measured by the 6 HTDMAs, dashed lines represent theoretical GF (Topping et al., 2005). For HTDMA1, 3 and 4, due to their humidification systems (See Sect. 2.2.3), only measurements performed during decreasing or stable RH are shown. During increasing RH the aerosol could already deliquesced prior to entering DMA2.

	HTDMA1	HTDMA2	HTDMA3	HTDMA4	HTDMA5	HTDMA6	Reference values
Deliquescence RH [%]	80.2±0.34	78.5±3	79.5±3	79.2±1.4	81 ±2	78.95±1.2	79.9 ¹⁾
Number of measurements	7	1	3	12	8	7	
GF at 85±0.5% RH	1.56±0.03	1.55±0.03	1.54±0.03	1.57±0.01	1.48±0.04	1.53±0.04	1.567 ²⁾
Number of measurements	14	2	1	6	11	9	
Deviation to the theory [%]	-0.3	-1.1	-1.8	0.2	-5.6	-2.1	
GF at 90% RH	1.72±0.03	1.69±0.03	1.67±0.03	No data	No data	No data	1.722 ²⁾
Number of points	8	2	1	0	0	0	
Deviation to the theory [%]	-0.12	-0.19	-3				

Table 2: Measured deliquescence RH and GF (at 85 and 90% RH) of ammonium sulphate.

¹⁾ The measured DRH of ammonium sulphate is 79.9% RH for large aerosol particles (*Tang and Munkelwitz, 1993*).

²⁾ The theoretical GF (for $D_0 = 100\text{nm}$) are taken *Topping et al. (2005)*.

4.1.4 Humidograms of pure ammonium sulphate

Pure ammonium sulphate was chosen as a test substance because it is a major component of the atmospheric aerosol and its thermodynamic behaviour is well characterised. In addition, ammonium sulphate particles are not volatile and exhibit an approximately spherical structure which renders a shape correction unnecessary. Theoretical diameter growth factors were obtained from the Aerosol Diameter Dependent Equilibrium Model (ADDEM; *Topping et al., 2005*). Measurements of ammonium sulphate particles with dry diameter $D_0=100\text{ nm}$ were performed at the beginning of the intercomparison period and at regular intervals (about every 1 week) thereafter. This included complete growth curves as shown in Figure 5, whereas only data points with an RH gradient during a scan of $\Delta\text{RH}<1\%$ are considered.

Both hydration and dehydration curves of ammonium sulphate were recorded in this study, lasting between 40 minutes to 10 hours for a complete RH cycle depending on the instrument (see Table 1). The duration of an RH ramp is limited by the response time to RH set point changes in some instruments. Other instruments have very short response times, though a certain RH gradient should not be exceeded in order to assure equilibration of the RH in DMA2 and to keep RH changes during the scan of a single growth spectrum low. In addition to that, some instruments provided automated RH ramping and therefore better RH resolution in the hydration curve, desirable for a precise characterisation of the deliquescence transition (see Table 1).

The measurements of the six HTDMAs were reproducible and the GFs at 85% RH agreed with theory within $\pm 2.1\%$ for all HTDMAs except HTDMA5 which exhibited errors of up to $\pm 5.6\%$ (see also Table 2 for a summary of the validation results). It is interesting to note that at the deliquescence transition all HTDMAs, except HTDMA1, measured GFs in between the solid crystal (1.00) and the completely dissolved solution droplet (1.48). As this phase transition is expected to be very fast (on the order of a few milliseconds) for sub-micron ammonium sulphate particles, all points should lay either on the upper or lower branch of the growth curve (*Biskos et al.*, 2006). Impurities in the aerosol can be excluded because no such intermediate GFs were measured by HTDMA1, which sampled from the same nebuliser. It has to be emphasized that none of these “intermediate” points are the result of averaging two separated growth modes from solid and hydrated particles. Bimodal growth distributions can occur when the RH in DMA2 crosses the DRH during a scan. Two phenomena could explain the measurement of intermediate GFs. First, aerosol and sheath air RH are not the same and they equilibrate within the DMA2 or second, the sheath air in the 2nd DMA experiences a temperature gradient while passing through it, which results in a RH gradient. In both cases, the aerosol will deliquesce during passage through DMA2, thus resulting in an apparent size of the aerosol particle in between the solid and deliquesced state. *Biskos et al.* (2006) showed that intermediate points are measured at RH close to the DRH when the RH difference between aerosol and sheath air flow is larger than 3% RH close to DRH, which is the most probable explanation for the intermediate GFs measured by HTDMA5 and potentially also for HTDMA6 with two independent humidification systems. In HTDMA2 it is ensured that both aerosol and sheath air have the same RH and there this artefact is most probably caused by temperature gradients in the DMA2 which lacks a good temperature control. The heat exchangers for the sheath flow might be insufficient in HTDMA4 where DMA2 is submersed in a water bath. Additionally, particular care is needed for HTDMA4 to avoid large differences between the RH in the aerosol sample and the one in the sheath air. The existence of temperature gradients within the sheath air of DMA2 leads to inaccurate measurements of the DRH as shown in Table 2.

Summarising, all HTDMAs (except HTDMA5) find a good agreement between measured and theoretically predicted growth factors (difference $< 2.1\%$). The DRH point is also measured within $\Delta RH < \pm 3\%$ uncertainty of the literature value $DRH = 79.9\%$, indicating a fairly accurate RH calibration. The higher deviation of HTDMA5 is explained with the large differences between the RH in the aerosol sample (50%) and the one in the sheath air (85%).

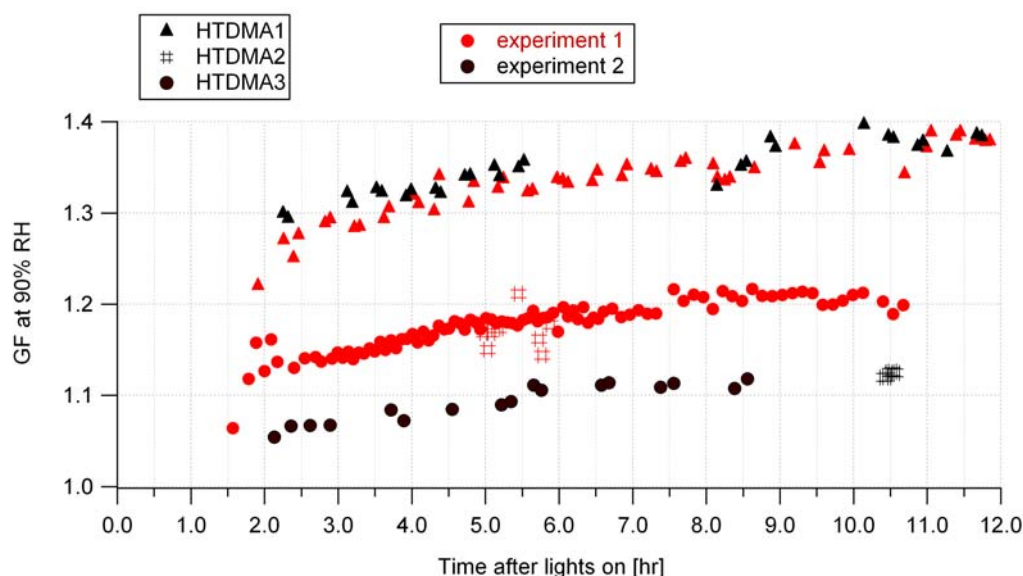


Figure 6: GF of SOA at 90%RH during the first workshop for two experiments.

4.2 Intercomparison with SOA

The hygroscopic growth behaviour of SOA has been investigated in several previous studies. Some of these studies appear to agree with each other, some do not. However, a direct comparison of such results is rarely possible because the hygroscopic properties of SOA particles depend on precursor concentration, photochemical reaction time, etc. (Duplissy *et al.*, 2008) and because the measurements are done at different RH in different studies. The performance of HTDMAs for SOA can therefore only be assessed by simultaneous measurements.

SOA produced by photo-oxidation of α -pinene was investigated during the two workshops. HTDMA1, the only instrument participating at both workshops, measured slightly different GFs (Figures 6 and 7). However, the bag of the chamber had been replaced with a new one just a few days before the experiments of the second workshop. Most probably some semi-volatile material evaporating from the bag surface partitioned into the SOA, thus potentially explaining the observed difference.

The general sampling strategy employed was to measure just one dry size for several hours and then switch to a larger dry size. By selecting the largest dry size at which there were sufficient statistics it was possible to measure that size for a longer time without the influence of multiply charged aerosol particles (as the mode of the size distribution grew). By not cycling through a series of different dry sizes one could not see clearly if there was any difference between them at a specific time in the experiment. It should also be noted that below 100nm the *Kelvin effect* becomes increasingly important i.e. aerosol particles of identical composition will take on less water if they are smaller. All HTDMAs measured an increase of the GF with photo-chemical reaction time for a given dry size. It is not clear how the hygroscopicity of aerosol particles of different dry sizes compares. As

the aerosol particles of a given size in the chamber are created by a combination of homogeneous nucleation, condensation and coagulation it is difficult to predict a general trend in the hygroscopicity of aerosol particles with different size at a given time. In contrast to the good agreement between the HTDMAs found for the inorganic salts, significant differences between the HTDMAs were observed for SOA. Possible reasons for part of the discrepancies will be discussed in the following.

HTDMA1 measured during all the α -pinene experiments, and measured similar growth factors during experiments 1 and 2 (Figure 6), while HTDMA2 and 3 measured different growth factors in the different experiments. In experiment 3 (Figure 7) HTDMA1 measured a slightly lower growth factor than in experiments 2 and 3. HTDMA2 and HTDMA3 measured growth factors in reasonable agreement with each other, but lower than HTDMA1, although only a limited amount of data was collected by HTDMA2. The different growth factors of the different instruments indicate that there is a property of the aerosol produced in the α -pinene experiments which enables it to take up varying amounts of water in the different HTDMA's and that relatively small changes in conditions of the experiment may alter the hygroscopic behaviour. Based on the tests performed during these experiments no obvious instrument design feature is causing these discrepancies, so it is only possible to hypothesise what may be causing them. Clearly more investigations are required.

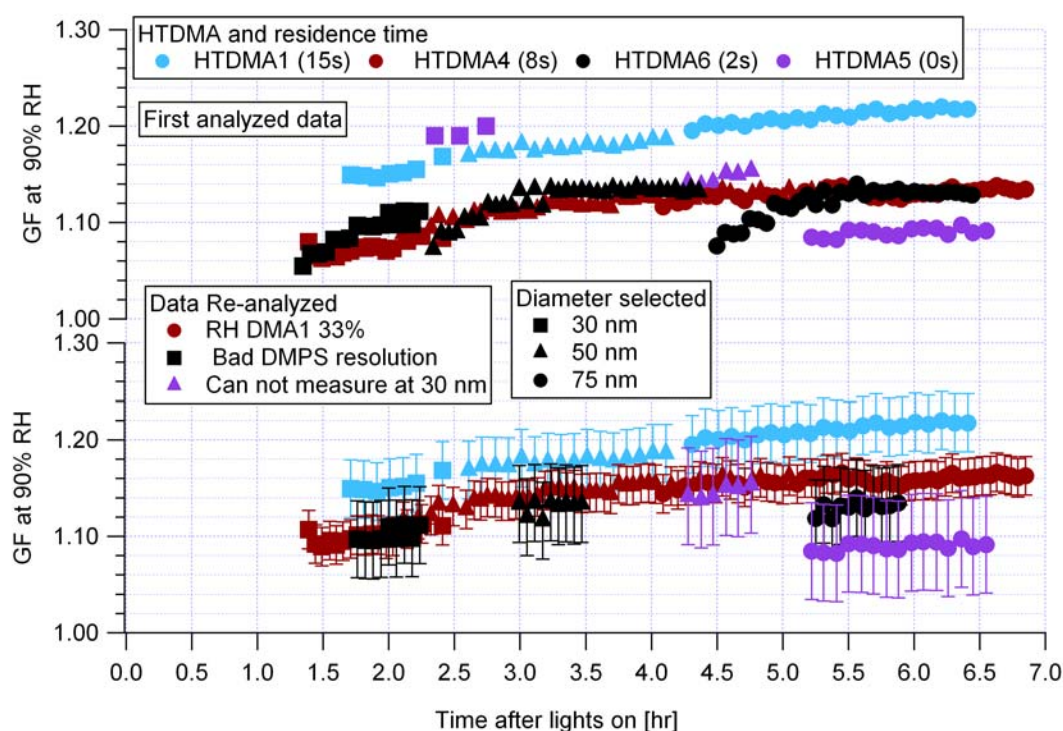


Figure 7: GF of SOA (at 90% RH) during the second workshop. The top panel shows the results as provided by the respective HTDMA operators using their own analysis procedures. The bottom panel shows the results after a reanalysis using the procedure recommended in this paper.

Results from the second workshop are presented in Figure 7. The upper panel shows results as analysed by each group with their own analysis procedures, while the lower panel shows the same data, re-analysed and corrected according to the recommendations provided in this paper (see Sect. 5):

The GF values for HTDMA4 in the top panel of Figure 7 are too low because the RH in DMA1 was high (approx 33% instead of <15%). SOA experiences a GF of ~1.025 at RH=33% (measured with HTDMA1, while performing a humidogram *Duplissy et al.*, 2008) and therefore the GF at 90% is underestimated by 2.5%. This bias was corrected in the data shown in the bottom panel of Figure 7. The effects of a too high RH in DMA1 would not be detected with validation experiments using e.g. pure $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, as they remain crystalline at RH<80%. As a consequence the RH in DMA1 has to be monitored continuously in order to ensure RH<15%.

HTDMA6 investigated three different dry diameters during the course of the experiment ($D_0=30, 50$ and 75 nm). Uncorrected results from this instrument show an initial fast increase in GF followed by a plateau. A change of D_0 results in an abrupt GF change. This artefact is caused by a too coarse growth factor resolution of the employed DMPS software, resulting in a high GF uncertainty. All points with insufficient sizing resolution were removed during the reanalysis (bottom panel of Figure 7).

HTDMA5 also changed the selected dry diameter during the course of the experiment ($D_0=50$ and 75 nm) and shows lower GF when larger aerosol particles are selected. A possible explanation for this discrepancy is an insufficient equilibration time. As shown in Figure 1, HTDMA5 only prehumidifies the aerosol at 50% RH (8 seconds) before being fully humidified to the target RH within the DMA2, thus providing no residence time at all at high RH prior to sizing inside the 2nd DMA. The measured growth factors are low because the SOA particles are not fully in equilibrium with the high RH during their presence in DMA2. Again, an insufficient residence time at high RH prior to sizing in DMA2 can influence the measured hygroscopic growth (*Chan and Chan*, 2005; *Sjogren et al.*, 2007). Results shown for HTDMA5 in Figure 7 indicate that larger aerosol particles are more affected by this effect. It is therefore suggested to expose the aerosol sample to the nominal RH during at least 10s before measuring the GF. Analogously, it is also suggested to allow the aerosol particle to dry for at least 10s before the selection of the dry size by the DMA1.

After careful reanalysis of all raw data, good agreement between the GFs measured by the different HTDMAs was found within the first 4 hours of the experiment when $D_0 \leq 50$ nm. However, discrepancies remained for aerosol particles with $D_0 = 75$ nm selected after 6 hours of photochemical reaction. HTDMA5, 6, 4 and 1 measured GF values of 1.09, 1.13, 1.15 and 1.2 respectively with a residence time of 0, 2, 8 and 15 seconds, respectively. This trend is in line with the hypothesis of kinetic limitations, though these discrepancies could be also due to temperature. The HTMDAs operate at different temperature, which could lead to a different partitioning of the SOA. At higher temperature, the more volatile compounds can evaporate from the aerosol particle phase to the gas phase. The remaining

aerosol particle will have therefore a different chemical composition and thus could have different hygroscopic properties (*Asa-Awuku et al.*, 2008; *Meyer et al.*, 2008).

4.3 Discussion of discrepancies found for SOA

Even though the growth factor of SOA derived from photo-oxidation of α -pinene is roughly known, discrepancies between measurements made by different HTDMAs remain open due to the limited number of direct intercomparisons. A first hypothesis for the cause of these complex discrepancies is that the HTDMAs affect the gas-particle equilibrium of semi-volatile compounds of the SOA in a different manner by the way they dry or wet the aerosol. A second hypothesis is that the temperature at which the hygroscopicity is measured has an influence on the partitioning between gas and aerosol phase components, again leading to changes in the observed GF. A third hypothesis is that the residence time of the aerosol inside the instrument also could play a role, due to e.g. slow reversibility of oligomer formation, which could result in a slow increase of the equilibrium GF with increasing time at high RH.

5 Recommendations for operating HTDMAs

Based on the results of these workshops, recommendations for building a new generation of HTDMAs for field operation at the EUSAAR supersites, as well as standardised calibration, quality assurance and data analysis procedures are provided in the following:

5.1 HTDMA design

- The sample RH should be drier than 15% RH during at least 10s prior to entering DMA1. The sample RH at the entrance of the first DMA and in the excess air should be monitored. (See Sect. 4.2)
- The humidified sample should be equilibrated to the nominal RH during at least 10s before entering DMA2. Residence times longer than ~40s are not recommended due to potential evaporation artefacts of semivolatile material such as ammonium nitrate. The exact residence time should be measured and reported. (See Sect. 2.2.4)
- DMA2 must not have any temperature gradient. This can be achieved with a well-stirred water bath or an insulated and temperature controlled box. Care has to be taken to have sufficiently large heat exchangers of the sheath air flow. (See Sect. 4.1.4)
- The HTDMA should be able to hold the RH constantly at the nominal value ($\pm 2\%$ RH) over an extended period of time (days). This can be done using feedback loops. (See Sect. 4.1.4)
- All sections containing high RH flow should be temperature controlled to avoid water vapour condensation and to improve the performance under conditions with variable room temperature. Alternatively the RH buffering capacity of the high RH sections should be reduced as far as possible. If instability of the RH occurs due to change of ambient temperature, then the data should not be used. (See Sect. 4.1.3)

- The temperature should be measured in the sheath and excess air of DMA2, as closely to the DMA2 as possible, and the temperature difference should be $\leq 0.1^{\circ}\text{C}$, in order to check that no RH gradient greater than $\sim 0.7\%$ exists in the DMA2 at $\text{RH} < 90\%$ (see Sect. 2.2.3).
- The RH ramping should be automated for improved measurements of hydration/dehydration curves. The RH changes should result in a RH gradient larger 2% RH downstream of the humidifier. (See Sect. 4.1.4).

5.2 Instrument calibration (see Sect. 3.1)

- The analogue output for controlling the HV supply as well as the HV amplification factor must be calibrated.
- All flows rates must be calibrated.
- Temperature and dew point measurement must be calibrated.
- Capacitive RH sensors must be calibrated.

5.3 Instrument validation (see Sect. 4.1 and 3.2)

- Certified PSL spheres can be used to verify the sizing of the DMAs
- The validation of accurate sizing and RH measurement should be done by recording a full hydration curve of ammonium sulphate including the deliquescence transition.
- The correct size dependence of the GF of ammonium sulphate across the range of selected dry diameters should at least be verified for the nominal RH of the field measurements.

5.4 Instrument operation

- Small sizing offsets between DMA1 and DMA2 must be determined for all dry sizes with regular dry scans. We suggest to do this on a weekly basis.
- The measurement quality can be improved by constraining the scanned diameter range to a physically reasonable growth factor range.
- We suggest to conduct ambient measurements at $\text{RH}=90\%$ (where most ambient salts are deliquesced) and at a selection of the following aerosol particle dry diameters: 35, 50, 75, 110, 165 and/or 265 nm. This aims at providing comparable data sets from different sites.

5.5 Recommendation for data analysis

- An SMPS (or an alternative instrument giving the size distribution of the measured aerosol) must run beside the HTDMA and all measurements with a contribution of less than 80% singly charged aerosol particles must be removed. (See Sect. 3.3)
- Small sizing offsets between DMA1 and DMA2 must be accounted for in the data analysis. (See Section 3.3)

- An appropriate TDMA inversion algorithms such as TDMA_{inv} or TDMA_{fit} must be applied. (see Section 3.3)
- All measured GFs should be corrected to the nominal RH if the measured RH was within $\pm 2\%$ of the target RH. All data outside the RH tolerance should be ignored. (See Sect. 1.4)

Acknowledgements: This work was performed in the framework of the Research Infrastructure Action under the FP6 “Structuring the European Research Area” Programme, EUSAAR Contract N° RII3-CT-2006-026140–. It was further supported by the EC projects EUCAARI and ACCENT, the ESF programme INTROP as well as the Swiss National Science Foundation. Partner 4 acknowledges financial support from the French National Research Agency (ANR) under the AEROTROP programme and the PRIMEQUAL programme.

References

- Asa-Awuku, A., Engelhart, G. J., Lee, B. H., Pandis, S. N., and Nenes, A.: Relating CCN activity, volatility, and droplet growth kinetics of beta-caryophyllene secondary organic aerosol. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8, 10105-10151, 2008.
- Biskos, G., Paulsen, D., Russell, L. M., Buseck, P. R., and Martin, S. T.: Prompt deliquescence and efflorescence of aerosol nanoparticles. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 4633-4642, 2006.
- Brechtel, F. J. and Kreidenweis, S. M.: Predicting particle critical supersaturation from hygroscopic growth measurements in the humidified TDMA. Part II: Laboratory and ambient studies. *J. Atmos. Sci.*, 57, 1872-1887, 2000.
- Chan, M. N. and Chan, C. K.: Mass transfer effects in hygroscopic measurements of aerosol particles. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2703-2712, 2005.
- Chuang, P. Y.: Measurement of the timescale of hygroscopic growth for atmospheric aerosols. *J. Geophys. Res.*, 108, 4282, doi:10.1029/2002JD002757, 2003.
- Cocker III, D. R., Whitlock, N. E., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Hygroscopic properties of Pasadena, California aerosol. *Aerosol Sci. Technol.*, 35, 637-647, 2001.
- Colberg, C. A., Luo, B. P., Wernli, H., Koop, T., and Peter, T.: A novel model to predict the physical state of atmospheric H₂SO₄/NH₃/H₂O aerosol particles. *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 909-924, 2003.
- Cruz, C. N. and Pandis, S. N.: Deliquescence and hygroscopic growth of mixed inorganic-organic atmospheric aerosol. *Env. Sci. Technol.*, 34, 4313-4319, 2000.
- Cubison, M. J., Coe, H., and Gysel, M.: A modified hygroscopic tandem DMA and a data retrieval method based on optimal estimation. *J. Aerosol Sci.*, 36, 846-865, 2005.
- Duplissy, J., Gysel, M., Alfarra, M. R., Dommen, J., Metzger, A., Prevot, A. S. H., Weingartner, E., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Good, N., Turner, F., McFiggans, G., and Baltensperger, U.: Cloud forming potential of secondary organic aerosol under near atmospheric conditions. *Geophys. Res. Lett.*, 35, L03818, doi:10.1029/2007GL031075, 2008.
- Fletcher, C. A., Johnson, G. R., Ristovski, Z. D., and Harvey, M.: Hygroscopic and volatile properties of marine aerosol observed at Cape Grim during the P2P campaign. *Env. Chem.*, 4, 162-171, 2007.

- Gysel, M., Weingartner, E., and Baltensperger, U.: Hygroscopicity of aerosol particles at low temperatures. 2. Theoretical and experimental hygroscopic properties of laboratory generated aerosols. *Env. Sci. Technol.*, 36, 63-68, 2002.
- Gysel, M., Crosier, J., Topping, D. O., Whitehead, J. D., Bower, K. N., Cubison, M. J., Williams, P. I., Flynn, M. J., McFiggans, G. B., and Coe, H.: Closure study between chemical composition and hygroscopic growth of aerosol particles during TORCH2. *Atmos. Chem. and Phys.*, 7, 6131-6144, 2007.
- Gysel, M., McFiggans, G., and Coe, H.: Inversion of tandem differential mobility analyser (TDMA) measurements. In press, *J. of Aerosol Sci.*, 2008.
- Hennig, T., Massling, A., Brechtel, F. J., and Wiedensohler, A.: A tandem DMA for highly temperature-stabilized hygroscopic particle growth measurements between 90% and 98% relative humidity. *J. Aerosol Sci.*, 36, 1210-1223, 2005.
- Johnson, G. R., Fletcher, C., Meyer, N. K., Modini, R., and Ristovski, Z.: A robust, portable H-TDMA for field use. *J. Aerosol Sci.*, 39, 850-861, 2008. doi:10.1016/j.jaerosci.2008.05.005
- Johnson, G. R., Ristovski, Z. D., D'Anna, B., and Morawska, L.: Hygroscopic behavior of partially volatilized coastal marine aerosols using the volatilization and humidification tandem differential mobility analyzer technique. *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 110, 2005.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., and Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053-1123, 2005.
- Kerminen, V.-M.: The effects of particle chemical character and atmospheric processes on particle hygroscopic properties. *J. Aerosol Sci.*, 28, 121-132, 1997.
- Liu, B. Y. H., Pui, D. Y. H., Whitby, K. T., Kittelson, D. B., Kousaka, Y., and McKenzie, R. L.: Aerosol mobility chromatograph - new detector for sulfuric-acid aerosols. *Atmos. Environ.*, 12, 99-104, 1978.
- McMurry, P. H. and Stolzenburg, M. R.: On the sensitivity of particle size to relative humidity for Los Angeles aerosols. *Atmos. Environ.*, 23, 497-507, 1989.
- Meyer, N. K., Duplissy, J., Gysel, M., Metzger, A., Weingartner, E., Alfarra, M. R., Fletcher, C., Good, N., McFiggans, G., Jonsson, Å. M., Hallquist, M., Baltensperger, U., and Ristovski, Z. D.: Analysis of the hygroscopic and volatile properties of ammonium sulphate seeded and un-seeded SOA particles. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8629-8659, 2008.
- Mikhailov, E., Vlasenko, S., Niessner, R., and Pöschl, U.: Interaction of aerosol particles composed of protein and salts with water vapor: hygroscopic growth and microstructural rearrangement. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 323-350, 2004.
- Paulsen, D., Dommen, J., Kalberer, M., Prevot, A. S. H., Richter, R., Sax, M., Steinbacher, M., Weingartner, E., and Baltensperger, U.: Secondary organic aerosol formation by irradiation of 1,3,5-trimethylbenzene-NO_x-H₂O in a new reaction chamber for atmospheric chemistry and physics. *Env. Sci. Technol.*, 39, 2668-2678, 2005.

- Paulsen, D., Weingartner, E., Alfarra, M. R., and Baltensperger, U.: Volatility measurements of photochemically and nebulizer-generated organic aerosol particles. *J. Aerosol Sci.*, 37, 1025-1051, 2006.
- Prenni, A. J., DeMott, P. J., Kreidenweis, S. M., Sherman, D. E., Russell, L. M., and Ming, Y.: The effects of low molecular weight dicarboxylic acids on cloud formation. *J. Phys. Chem.*, A105, 11240-11248, 2001.
- Prenni, A. J., Petters, M. D., Kreidenweis, S. M., DeMott, P. J., and Ziemann, P. J.: Cloud droplet activation of secondary organic aerosol. *J. Geophys. Res.*, 112, D10223, doi:10.1029/2006JD007963, 2007.
- Randall, D. A., Wood, R. A., Bony, S., Colman, R., Fichefet, T., Fyfe, J., V., K., Pitman, A., Shukla, J., Srinivasan, J., Stouffer, R. J., Sumi, A., and Taylor, K. E.: Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change - Climate Models and their Evaluation. Cambridge University Press, Cambridge, 30 United Kingdom and New York, 2007.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2006.
- Sjogren, S., Gysel, M., Weingartner, E., Baltensperger, U., Cubison, M. J., Coe, H., Zardini, A., Marcolli, C., Krieger, U. K., and Peter, T.: Hygroscopic growth and water uptake kinetics of two-phase aerosol particles consisting of ammonium sulfate, adipic and humic acid mixtures. *J. Aerosol Sci.*, 38, 157-171, 2007.
- Stolzenburg, M. R. and McMurry, P. H.: TDMAFIT user's manual, University of Minnesota, Department of Mechanical Engineering, Particle Technology Laboratory, Minneapolis, 1988.
- Swietlicki, E., Hansson, H. C., Hameri, K., Svenningsson, B., Massling, A., McFiggans, G., McMurry, P. H., Petaja, T., Tunved, P., Gysel, M., Topping, D., Weingartner, E., Baltensperger, U., Rissler, J., Wiedensohler, A., and Kulmala, M.: Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments - a review. *Tellus Series B-Chem. and Phys. Meteorol.*, 60, 432-469, 2008.
- Tang, I. N. and Munkelwitz, H. R.: Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols. *Atmos. Environ.*, 27A, 467-473, 1993.
- Topping, D. O., McFiggans, G. B., and Coe, H.: A curved multi-component aerosol hygroscopicity model framework: Part 1 - Inorganic compounds. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1205-1222, 2005.
- Van Dingenen, R., Putaud, J. P., Martins-Dos Santos, S., and Raes, F.: Physical aerosol properties and their relation to air mass origin at Monte Cimone (Italy) during the first MINATROC campaign. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2203-2226, 2005.
- Villani, P., Picard, D., Michaud, V., Laj, P., and Wiedensohler, A.: Design and validation of a volatility hygroscopic tandem differential mobility analyser (VHTDMA) to characterize the relationships between the thermal and hygroscopic properties of atmospheric aerosol particles. *Aerosol Sci. Technol.*, 42, 729-741, 2008.
- Virkkula, A., Van Dingenen, R., Raes, F., and Hjorth, J.: Hygroscopic properties of aerosol formed by oxidation of limonene, α -pinene, and β -pinene. *J. Geophys. Res.*, 104, 3569-3579, 1999.

- Wang, J., Daniel, J. J., and Scot, T. M.: Sensitivity of sulfate direct climate forcing to the hysteresis of particle phase transitions. *J. Geophys. Res.*, 113, 2008.
- Weingartner, E., Gysel, M., and Baltensperger, U.: Hygroscopicity of aerosol particles at low temperatures. 1. New low-temperature H-TDMA instrument: Setup and first applications. *Environ. Sci. & Technol.*, 36, 55-62, 2002.
- Weingartner, E., Nyeki, S., and Baltensperger, U.: Seasonal and diurnal variation of aerosol size distributions ($10 < D < 750$ nm) at a high-alpine site (Jungfraujoch 3580 m asl). *J. Geophys. Res.*, 104, 26809-26820, 1999.

Annexe 2 : In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions - part 2: formation of Secondary Organic Aerosol (El Haddad et al., 2009)

Abstract

The fate of methacrolein in cloud evapo-condensation cycles was experimentally investigated. To this end, aqueous-phase reactions of methacrolein with OH radicals were performed (as described in Liu et al., this issue), and the obtained solutions were then nebulized and dried into a mixing chamber. ESI-MS and ESI-MS/MS analyses of the aqueous phase composition denoted the formation of high molecular weight multifunctional products containing hydroxyl, carbonyl and carboxylic acid moieties. The time profiles of these products suggest that their formation can imply radical pathways. These high molecular weight organic products are certainly responsible for the formation of secondary organic aerosol (SOA) observed during the nebulization experiments. The size, number and mass concentration of these particles increased significantly with the reaction time: after 22h of reaction, the aerosol mass concentration was about three orders of magnitude higher than the initial aerosol quantity. The evaluated SOA yield ranged from 2 to 12%. These yields were confirmed by another estimation method based on the hygroscopic and volatility properties of the obtained SOA measured and reported by Michaud et al. (this issue). These results provide, for the first time to our knowledge, strong experimental evidence that cloud processes can act, through photooxidation reactions, as important contributors to secondary organic aerosol formation in the troposphere.

1 Introduction

Isoprene accounts for about half of all volatile organic compounds (VOC) emissions in the atmosphere and is, on a mass basis, the dominant emitted biogenic VOC with an average global emission of 410 Tg.yr^{-1} (Muller et al., 2008). Its contribution to SOA budget was believed to be negligible until very recently when heterogeneous pathways were investigated. In this manner, Claeys et al. (2004a and b) measured significant concentrations of tetrols and related species in ambient particle matter, and provided strong evidence that these compounds were formed during the oxidation of isoprene and its first generation oxidation products such as methacrolein. Furthermore, several smog chamber experiments investigated the SOA formation from isoprene, and reported yields of 1-4% (Edney et al., 2005; Dommen et al., 2006; Kroll et al., 2006; Surratt et al., 2006). They suggested that isoprene and its oxidation products (methacrolein, 3-methylfuran ...) can contribute to ambient SOA via heterogeneous reactions under acidic conditions or via polymerization of second generation oxidation products. Accordingly, Surratt et al. (2006) demonstrated a major contribution of methacrolein in the SOA formation through isoprene reactivity, and proposed particle phase esterification as a major SOA formation pathway. With a global emission rate of 410 Tg.yr^{-1} , isoprene is believed to produce, through heterogeneous pathways, substantial amounts of SOA even with low SOA yields

(Kanakidou et al., 2005). However, these mechanisms do not take into account those occurring through cloud processes.

Clouds play a major role in atmospheric chemistry, because they strongly affect the chemical composition of the troposphere. The cloud droplets provide an efficient medium for liquid phase reactions of water soluble species, and more than 60% of the total sulfates on a global scale are estimated to be produced from cloud processing (Liao et al., 2003). Recent studies suggest that, as sulfates, SOA can also be produced through aqueous phase reactions in clouds, fogs and aerosol water (Blando and Turpin 2000; Ervens et al., 2003, 2004 a and b, 2008; Gelencser and Varga 2005; Lim et al., 2005; Altieri et al., 2006, 2008; Carlton et al., 2006, 2007). Briefly, reactive organics are oxidized in the interstitial spaces of clouds to form highly water-soluble compounds (e.g. aldehydes) that readily partition into the droplets. The dissolved organics may undergo chemical conversions in the aqueous phase (hydrolysis, further oxidation, polymerisation ...), to form less volatile organics. These products remain, at least in part, in the particle phase upon droplet evaporation, leading to SOA mass production (Kanakidou et al., 2005). The results obtained from several experimental studies support the in-cloud SOA hypothesis. Loeffler et al., 2006 demonstrated the formation of SOA through the self-oligomerization of glyoxal and methylglyoxal, when aqueous solutions of these products were evaporated. Likewise, photochemical experiments conducted on pyruvic acid, methylglyoxal, and glyoxal clearly demonstrated the formation of higher mass products that can potentially participate in SOA production, upon cloud droplets evaporation (Altieri et al., 2006, 2008; Guzmán et al., 2006; Carlton et al., 2006, 2007). Based on these findings, Ervens et al. (2008) have developed a cloud parcel model that supported in-cloud SOA (called SOA_{cloud}) formation from isoprene and its oxidation products, and they obtained a carbon yield of SOA_{cloud} ranging from 0.4 to 42%.

Methacrolein is a major gas phase reaction product of isoprene (Lee et al. 2005) that was observed in the gas phase and in cloud and fog waters (Van Pinxteren et al., 2005). The aim of this study is to investigate the ability of methacrolein to form SOA after in-cloud aqueous phase photooxidation followed by droplets evaporation, and to determine the resulting SOA yield.

2 Experimental Section

In order to investigate the fate of methacrolein in cloud water, photochemical aqueous-phase reactions of methacrolein with OH radicals were performed. The aqueous solutions obtained at different reaction times were then nebulized and dried into a mixing chamber, in order to simulate a cloud evaporation process. The number size distribution of the obtained SOA in the mixing chamber was tracked using a SMPS. The aqueous-phase composition was analysed by ESI-MS/MS, in order to investigate the organic species implicated in the production of SOA through cloud processing.

2.1 Aqueous phase reaction

OH-oxidation of methacrolein was studied in an aqueous phase photoreactor (Liu et al., this issue). Briefly, it is a 450 mL Pyrex thermostated reactor, equipped with Xenon arc

lamp (300 W; Oriel). The OH radicals were produced by H₂O₂ photolysis. The experiments were performed at 25 °C and « free pH » (unbuffered solutions). The initial concentrations of methacrolein ($2 - 5 \times 10^{-3}$ M) and H₂O₂ (0.4 M) were representative of aerosol water conditions. The good reproducibility of aqueous phase OH-oxidation of methacrolein was verified through a series of 9 experiments (Liu et al., this issue). To reach the goals of the present study, a two additional experiments were performed under the same conditions, where samples were taken at 0h, 5h, 9.5h, 14h and 22h for the aerosol generation experiments.

2.2 Analytical determinations

The ESI-MS and ESI-MS/MS analyses were conducted using a triple quadrupole mass spectrometer (Varian 1200L), equipped with an electrospray ionisation (ESI) chamber. Samples and standard solutions were directly injected (no chromatographic column) into the ESI source region at a flow rate of 25 $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$. Two experiments were performed using the coupling of the aqueous phase photoreactor with the mass spectrometer ESI source, following the procedure described in Poulain et al. (2007). The ESI-MS and ESI-MS/MS analysis were performed in both positive and negative modes using the conditions described in Liu et al., this issue.

In addition, samples taken at different reaction times were analysed by HPLC-APCI-MS/MS (Varian 1200L). The separation column was a Synergi Hydro-RP 250 x 2.0 mm i.d. (4 μm), Phenomenex. The analytes were chromatographically resolved using a gradient of two solvents (A: 0.1% acetic acid aqueous solution and B: methanol) delivered at a constant flow rate of 0.2 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, with A:B = 95%:5% from 0 to 12 minutes and 0%:100% at 60 minutes during 5 minutes. The analysis was realized using single ion monitoring (SIM) in the negative and the positive ionisation modes of the APCI, at -40 V and +40 V, respectively. The nebulizing gas was synthetic air for the negative mode and nitrogen for the positive mode. It was delivered at a pressure of 55 psi at a temperature of 300°C. Nitrogen served both as the drying gas and the auxiliary gas at a pressure of 15 and 3 psi, respectively. The temperature of the drying gas was held at 350°C.

2.3 Aerosol generation and characterisation

The experimental setup used for the aerosol generation experiments is presented in Figure 1. Liquid samples, taken from the photoreactor at specific reaction times, were nebulized using a TSI 3079 atomizer, in order to generate sub-micrometer water droplets. The atomizer flow rate was fixed at 4.2 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$. The generated water droplets were then dried by mixing with pure dry air at a flow rate of 5 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ and passing through a silica gel diffusion dryer. After drying, the aerosol was delivered into a 200 L Teflon (PTFE) mixing chamber. At these operating conditions, the average residence time of the aerosol in the whole setup was about 20 min, and the resulting relative humidity was 20-30% in the mixing chamber (Figure 1). The aerosols obtained at different aqueous phase reaction times were characterised in terms of their number size distributions, hygroscopicity and

volatility. The size distribution of the generated aerosol was monitored using a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) connected to the mixing chamber (Figure 1). The SMPS is composed of a long column Differential Mobility Analyzer (L-DMA, GRIMM Inc.) and a Condensation Particle Counter (CPC, model 5.403, GRIMM Inc.). The DMA aerosol and sheath operating flow rates were 0.3 and 3 L.min⁻¹, respectively. These settings allowed for a particle sampling range from 11.1 to 1083 nm, within 6 min 46 sec. The aerosol hygroscopicity and volatility measurements were conducted using a Volatility Hygroscopicity Tandem DMA (HVTDMA) (Figure 1). The experimental procedure and the results dealing with the latter measurements are reported in Michaud et al., (this issue). Before each nebulization experiment, the mixing chamber was flushed for about 2 hours (~ 6 times) with synthetic air, and aerosol blanks were controlled by SMPS measurements prior to each new experiment.

During the nebulization of each aqueous solution, an increase of the aerosol mass by a factor of approximately two within 5 hours was observed. Therefore, at each reaction time, an average particle size distribution and mass was calculated during 2 hours of nebulization, starting after the first hour.

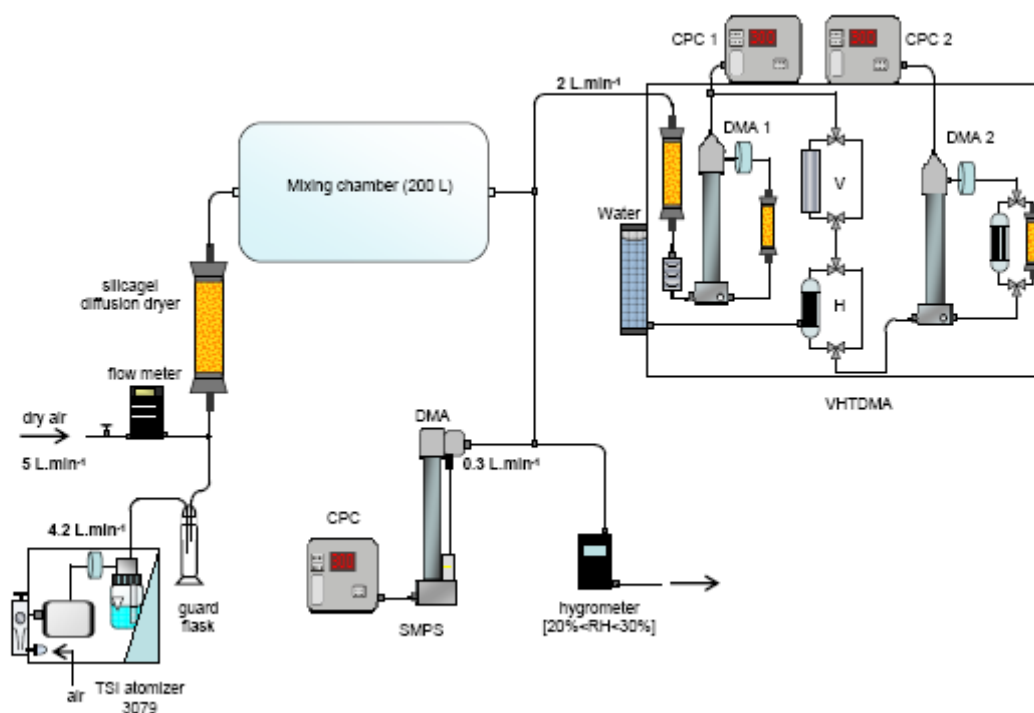


Figure 1. Scheme of the experimental setup for aerosol generation.

3 Results and discussion

3.1 Aqueous phase characterisation

As described in Liu et al. (this issue), during the aqueous phase reaction, 70% of methacrolein was consumed within 10 hours. Several reaction products were identified

and quantified, including formaldehyde, formic acid, acetic acid, methylglyoxal, hydroxyacetone, oxalic acid, glyoxylic acid, methacrylic acid, peroxymethacrylic acid, 2-hydroxy-2-methylmalonaldehyde, 2,3-dihydroxy-2-methylpropanal, 2-methylglyceric acid, pyruvic acid and dihydroxymethacrylic acid. The chemical mechanism associated to these products is discussed in Liu et al., (this issue). The authors reported a significant deficit in the carbon balance of up to 45%, which is related to unidentified reaction products. A thorough study of the ESI-MS spectra at different reaction times show a large number of high molecular weight ions in both the positive and the negative modes (Figure 2), which can explain this deficit of carbon. The most abundant ions in both modes cluster in the mass range of 100–250 amu and some ions up to 320 amu are also observed. Over 400 amu no ions were observed under our instrumental conditions. Similar ESI-MS distribution patterns have been reported previously by Altieri et al., (2006 and 2008), during the aqueous phase photooxidation of pyruvic acid and methylglyoxal. This distribution appears to be consistent with the development of an oligomer system that shows a highly regular pattern of mass differences of 12, 14, 16 and 18 amu (Altieri et al., 2006 and 2008; Poulain et al., 2007). In the present study, Figure 3 shows that the observed ions were not detected in the spectra of standard mixtures containing methacrolein, formaldehyde, methylglyoxal, hydroxyacetone, formic, acetic, pyruvic, oxalic, glyoxylic and methacrylic acids, even at concentrations representative of the solution after 20h of reaction. This suggests that the observed oligomer formation is not an analytical artefact occurring during the electrospray ionisation, i.e. adducts formed in the ionisation chamber by the combination of smaller molecules.

Figures 2 and 3 show the complex nature of the matrix and the complexity of the mechanisms behind the formation of these products. The complexity in the ESI-MS spectra occurs in both positive and negative modes, thus indicating that the oligomers formed in the aqueous phase are most likely multifunctional compounds. The observed MS compounds were further characterized for their MS/MS fragmentation in order to elucidate their chemical structures. The MS/MS patterns allowed us to group these compounds into two remarkable series: series A in the negative mode and series B in the positive mode (Table 1). In these series, each parent ion exhibits in its MS/MS spectra at least one daughter ion corresponding to another parent ion of the same series. This suggests that, in each series, the compounds associated to the parent ions include in their structure the same structural units, thus significantly denoting the formation of oligomers. For each series, the HPLC-APCI-MS analysis showed that the parent ions had different retention times, which attribute them to different reaction products. A detailed discussion of the HPLC-MS analysis of each series is presented hereafter.

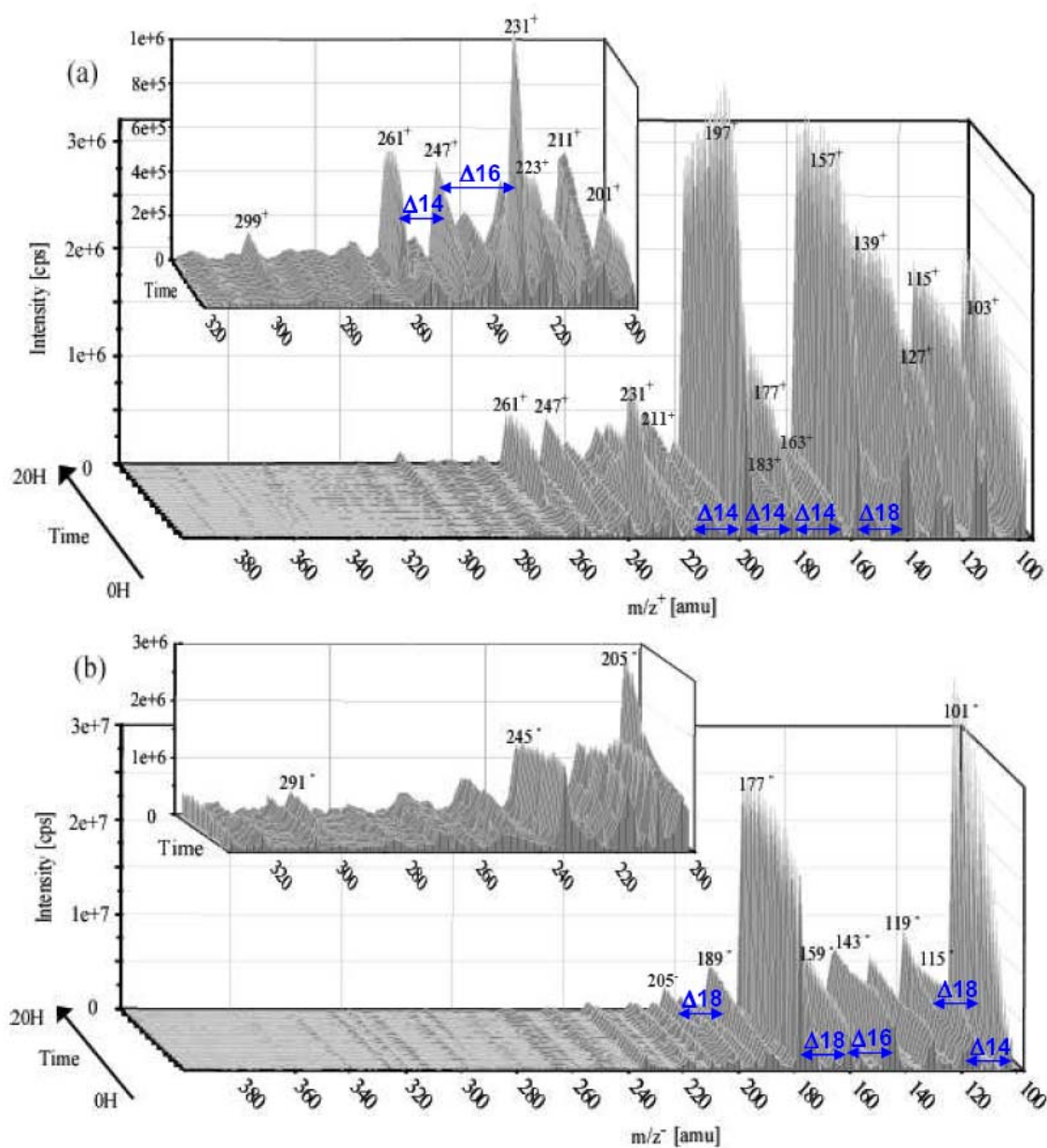


Figure 2. 3D time profiles of the mass spectra obtained by ESI/MS analysis from 100 to 400 amu, during the aqueous phase OH-oxidation of methacrolein. (a) in the positive mode (b) in the negative mode. For each mode, a zoom from 200 to 320 amu is shown.

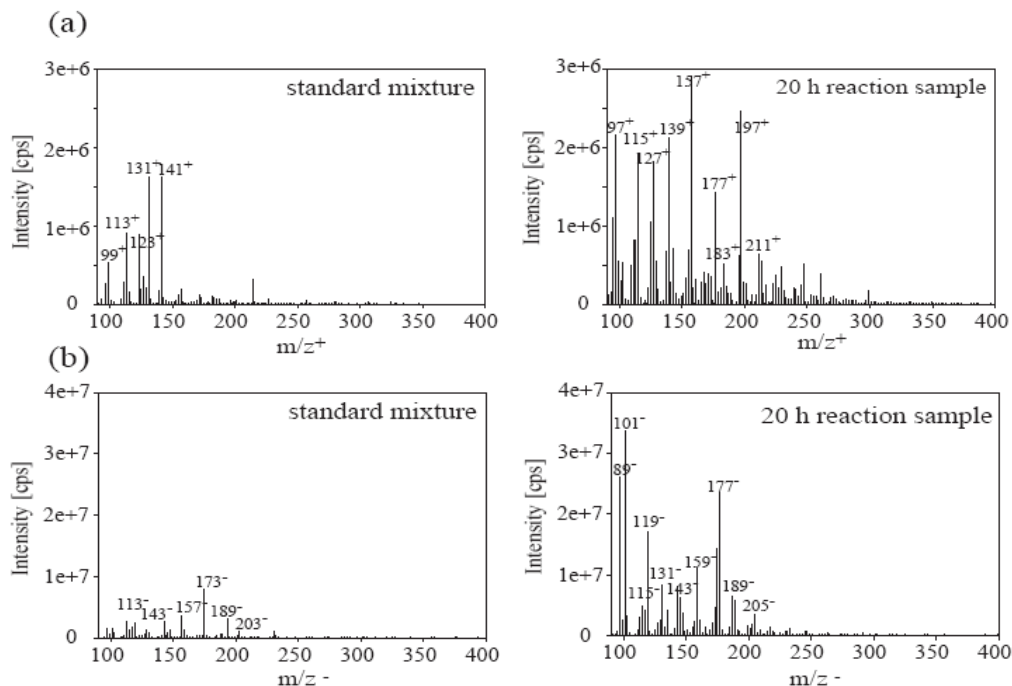


Figure 3. Comparison of the mass spectra between the standard mixture and a sample after 20h of reaction (a) in the positive mode (b) in the negative mode. The standard mixture contains methacrolein (3.10^{-3} M); formaldehyde, methylglyoxal, hydroxyacetone, formic and acetic acids (6.10^{-4} M); pyruvic, oxalic, glyoxylic and methacrylic acids (3.10^{-5} M).

Ion series	parent ion (amu) ^a	Daughter ions ^a	Neutral losses ^b
negative mode			
A	187 ^{-d}	169 ⁻ 159 ⁻ 143⁻ 125 ⁻ 87⁻	18 28 44 56 62
	143^{-d}	125 ⁻ 99 ⁻ 97 ⁻ 87⁻ 85 ⁻ 73⁻ 57 ⁻	18 28 30 44 46 56
	87⁻ (pyruvic acid) ^d	43 ⁻	44
	73⁻ (glyoxylic acid) ^d	45 ⁻	28
positive mode			
B	201 ^{+c}	183 ⁺ 165 ⁺ 155⁺ 95 ⁺	18 28 36 46 60 70 88
	197 ^{+c}	179 ⁺ 109⁺ 95 ⁺ 85 ⁺	18 70 94 102
	173 ^{+c}	155⁺ 139 ⁺ 127⁺ 109⁺	18 28 30 46 64
	155⁺c	137⁺ 127⁺ 113 ⁺ 109⁺ 95 ⁺ 81 ⁺	18 28 46 56 60 74
	137⁺c	109⁺ 95 ⁺ 81 ⁺ 43 ⁺	28 56
	127⁺c	109⁺ 99 ⁺ 85 ⁺ 83 ⁺ 81 ⁺ 43 ⁺	18 28 46 56
	109⁺c	81 ⁺ 79 ⁺	28 30

Table 1. MS/MS fragmentations of some observed parent ions, in the negative (series A) and the positive mode (series B).

^a the ions in bold were observed both as parent ions (formed during the reaction) *and* daughter ions.
^b neutral losses can correspond to : 18 (H₂O); 28 (CO); 30 (HCHO); 36 (2×H₂O); 44 (CO₂); 46 (H₂O+CO); 56 (2×CO); 60 (CH₃COOH); 62 (CO₂+H₂O); 88 (2×CO₂).
^c Time profile corresponding to a primary reaction product.
^d Time profile corresponding to a secondary or tertiary reaction product.

- In series A (Figure 4), the smallest ions, (m/z 73⁻ and 87⁻) are related, respectively, to glyoxylic and pyruvic acids, which are secondary oxidation products of methacrolein (Liu et al., this issue). This series also exhibits two higher molecular weight ions, m/z 143⁻ and 187⁻. The chromatogram associated with m/z 187⁻ exhibits a sharp peak at 28.6 min and a smaller peak at a higher retention time (37.4 min) (Figure 4b), thus corresponding to two different compounds having the same molecular mass of 188 g.mol⁻¹. The collision-induced dissociation of m/z 187⁻ mainly leads to two predominant daughter ions at m/z 143⁻ and 87⁻ (Table 1). The m/z 143⁻ daughter ion, resulting from the loss of CO₂ as a neutral fragment (44 uma), indicates the presence of at least one carboxylic acid functional group (Dron et al., 2007). The m/z 87⁻ daughter ion suggests that at least one of the two products associated with m/z 187⁻ include in its chemical structure the pyruvate as a structural subunit. The HPLC-MS chromatogram of m/z 143⁻ exhibits two peaks at 26.50 and 35.44 minutes (Figure 4-b), which can, also, be attributed to two different compounds. The MS/MS analysis of m/z 143⁻ exhibits, among others, daughter ions of m/z 73⁻ and 87⁻ thus denoting the presence of the glyoxylate or the pyruvate as a structural subunit. The MS/MS fragmentation patterns and the high retention times of m/z 143⁻ and 187⁻ of series A, clearly, associate them to high molecular weight multifunctional compounds, produced probably from the reaction of pyruvic acid. The contribution of pyruvic acid to the formation of oligomers through aqueous phase oxidation was previously observed by Altieri et al. (2006 and 2008) and Guzman et al. (2006). However, it should be noted that these authors proposed different reaction pathways in order to explain the oligomer formation: Altieri et al. (2006 and 2008) suggest molecular (esterification) additions of smaller compounds including pyruvic acid, glyoxylic acid, and oxalic acid; whereas Guzman et al. (2006) proposed a radical mechanism. In the present study, the data presented do not permit the determination of the reaction pathways for the products of series A.

- In series B (Figure 5), the HPLC-MS chromatograms associated with the parent ions indicate that they are, apparently, related to a complex mixture of numerous compounds and isomers. The chromatograms of m/z 137⁺, 155⁺ and 173⁺ exhibit more than five resolved peaks and a broad peak at a retention time of ~27 minutes. The chromatograms associated with m/z 197⁺ and 201⁺ do not show any peak, which suggests that the corresponding compounds were not eluted under our conditions (Figure 5). These chromatographic aspects can be attributed to the high molecular weight and the multifunctional nature of the compounds associated with this series. Likewise, the collision-induced dissociation of m/z 109⁺, 127⁺, 137⁺, 155⁺, 173⁺, 197⁺ and 201⁺ frequently yields neutral losses of H₂O (18 uma), CO (28 uma), H₂O + CO (46 uma) and 2 × CO (56 uma) (Table 1) which relate them to hydroxyl and carbonyl moieties (hydroxy-carbonyl or carboxylic acids) and confirm their multifunctional nature. The time profiles of the intensities of m/z 109⁺, 127⁺, 137⁺, 155⁺, 173⁺, 197⁺ and 201⁺ as a function of consumed methacrolein (Figure 5-a) shows direct formation (with no time delay). This pattern indicates that the corresponding compounds are first generation (primary) products. In the present study, the fact that the oligomer series B corresponds to primary reaction products points out that the oligomer formation bypasses the primary stable oxidation products and includes only methacrolein as a reaction substrate. It is thus likely that the oligomerization mechanism leading to

series B compounds proceeds via radical mechanisms in good agreement with the mechanism pathways proposed by Guzman et al., (2006), rather than ionic or molecular additions (such as esterification, aldol condensation, acetylation ...). This mechanism occurs somehow through the combination of the radicals formed from the OH-oxidation of methacrolein with another methacrolein molecule or another first generation radical. The multiple additions of different primary radicals may explain the different first generation high molecular weigh products associated to the fragments observed in series B.

In series B, after ~5h of reaction, the intensity of most of the ions reached a plateau or started to decrease. This can be attributed to further reaction of the corresponding compounds, thus showing that the formed oligomers can be sensible to photochemistry. The degradation of higher mass compounds was previously observed during the aqueous phase OH-oxidation of glyoxal (Carlton et al., 2007). The authors suggested this degradation as a possible pathway for the formation of smaller non volatile organic acids, such as oxalic acid. Thus, these smaller compounds were secondary products, in good agreement with our observations in series A.

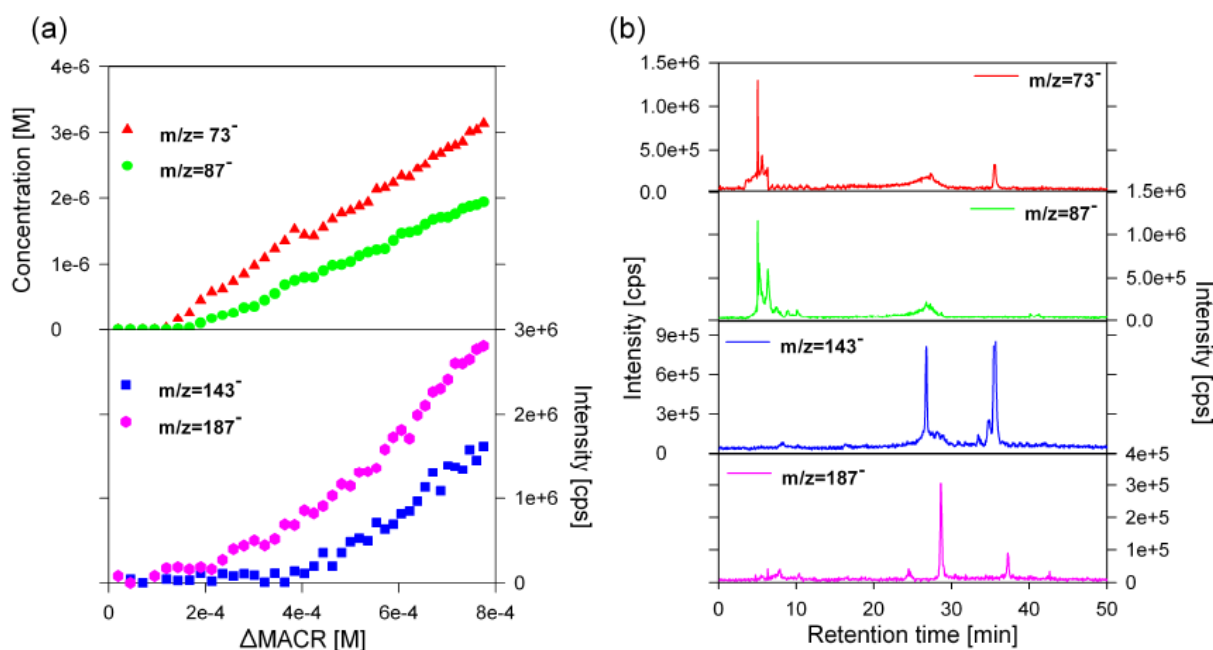


Figure 4. Characteristics of the oligomer series A. (a) Evolution of the MS fragments intensities (143^- and 187^-) from the series A, along with the concentration of the glyoxilic (73^-) and the pyruvic acid (87^-). (b) HPLC chromatographic profiles of the corresponding fragments.

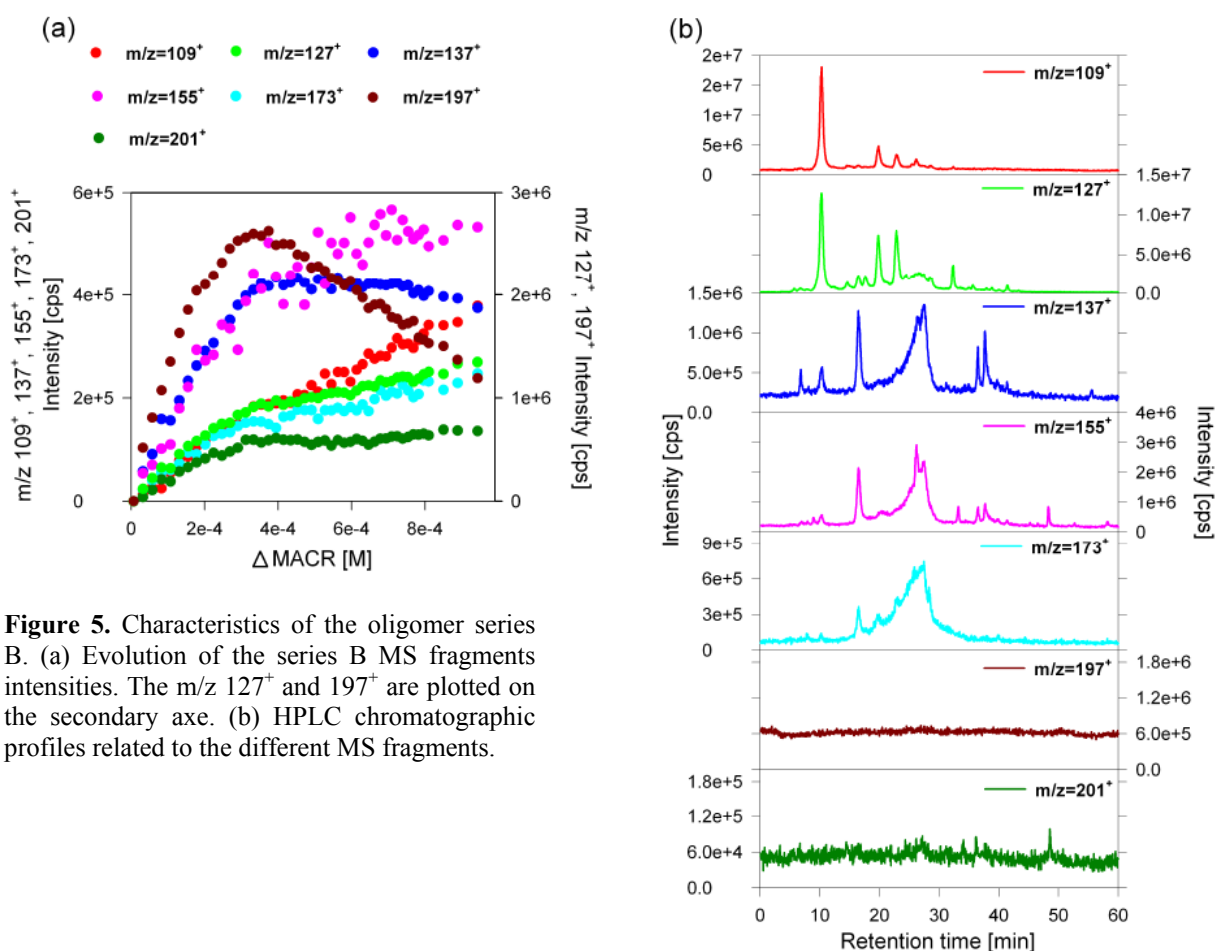


Figure 5. Characteristics of the oligomer series B. (a) Evolution of the series B MS fragments intensities. The m/z 127⁺ and 197⁺ are plotted on the secondary axis. (b) HPLC chromatographic profiles related to the different MS fragments.

3.2 SOA formation

Considering the molecular mass range and the functionality of the aqueous phase products observed in section 3.1, these compounds are believed to be particularly low volatile. The ability of these compounds to produce SOA upon water droplets evaporation was experimentally examined by nebulizing and drying the reaction samples, using the setup described in Figure 1. The obtained SOA size distribution averages and standard deviations for each reaction time and the corresponding SOA total number, modal diameter, and particle mass (calculated assuming a particle density of 1 g.cm^{-3}) are reported in Figure 6 and Table 2. Because the obtained size distributions can depend on the nebulizer operating mode, only a relative change in the size distributions will be considered hereafter. The comparison between the particles size distributions obtained at different reaction times clearly shows a significant production of SOA (Figure 6). At the initial reaction time (0min), the aerosol size distribution was determined by nebulizing an aqueous mix of the reactants (methacrolein + H_2O_2). This experiment was repeated three times and the generated aerosol showed an average mass concentration (M_{0h}) of $0.03 \pm 0.02 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ (Table 2), assuming a particle density of 1 g.cm^{-3} . This concentration value was not statistically different from the one measured for the aerosol generated by nebulizing a pure water solution ($18 \text{ M}\Omega.\text{cm}^{-1}$) (T-test 0.05 level; Sokal and Rohlf, 1981). These results support the fact that methacrolein is highly volatile, and thus, is not able to produce particles. After 5h of aqueous phase reaction, the aerosol quantity was low

($M_{5h}=1.4\pm0.3 \mu\text{g.m}^{-3}$), but significantly higher than M_{0h} . Between 5h and 9.5h, a substantial increase of the aerosol mass concentration was observed. After 14h, the aerosol quantity increased steadily as a function of the aqueous-phase reaction time. At 22h, the aerosol mass concentration reached $27.8\pm5 \mu\text{g.m}^{-3}$, about three orders of magnitude higher than the initial aerosol quantity. Similarly, a significant increase of the aerosol diameter and number was observed: from 0 to 22 h, the aerosol number and diameter have increased by a factor of 254 and 3.7, respectively (Table 2). This evolution clearly demonstrates the ability of the aqueous phase processes to produce particles upon water droplets evaporation. This production can be attributed to the low volatile organic species formed during the aqueous phase OH-oxidation of methacrolein (section 3.1) which remain in the particle phase upon water evaporation, and thus forms the observed SOA. Among the products identified by Liu et al. (this issue), several compounds such as dihydroxymetharylic acid (Claeys et al., 2004a and b) and oxalic acid (Sempéré and Kawamura, 1996; Kawamura and Sakaguchi, 1999) are low volatile compounds and can contribute at least in part to the SOA mass. Other products, such as methylglyoxal (also identified by Liu et al., this issue), were previously reported to potentially form low volatility compounds through reactive pathways during droplets evaporation and products accretion (Loeffler et al., 2006 and Paulsen et al., 2006). Therefore, the occurrence of additional formation of high molecular weight products from smaller products, such as methylglyoxal, induced by water evaporation may contribute to the SOA mass. In addition, the unidentified high molecular weight multifunctional compounds are believed to be sufficiently low volatile to remain predominantly in the particle phase upon water droplets evaporation. Nevertheless, the contribution of each of these identified or unidentified products to the observed SOA cannot be evaluated because the chemical analysis of SOA was not performed in this work. Further investigations are thus needed, especially focussing on the chemical composition of SOA formed upon cloud droplet evaporation.

Reaction time	$N^a (\times 10^3 \text{ cm}^{-3})$	$D_p^b (\text{nm})$	$M^c (\mu\text{g.m}^{-3})$	$\Delta\text{MACR}^d (\mu\text{g.mL}^{-1})$	$\text{SOA}^e (\mu\text{g.mL}^{-1})$	Yield ^f (%)
0 h	1 ± 4	13.4 ± 1.7	0.03 ± 0.02	0	0.04 ± 0.01	0
5 h	45 ± 7	17.3 ± 3.8	1.4 ± 0.3	130 ± 13	1.87 ± 0.70	1.6 ± 0.7
9.5 h	163 ± 30	41.1 ± 2.1	10.5 ± 2.2	205 ± 21	14.3 ± 4.9	7.6 ± 3.1
14 h	205 ± 22	46.1 ± 2.4	17.5 ± 3.3	254 ± 25	23.8 ± 8.1	10.2 ± 4.2
22 h	254 ± 20	49.8 ± 3.3	27.8 ± 5.0	304 ± 30	32.7 ± 11.1	11.7 ± 5.3

Table 2. Characteristics of the aerosol formed by the nebulization of the aqueous solutions obtained at different reaction times. The values reported are the average of multiple SMPS measurements, and the errors indicated are the standard deviation on these averages.

^a Total number of aerosol generated by the nebulization of the aqueous solutions obtained at different reaction times.

^b Particle diameter mode.

^c Aerosol mass concentration measured by the SMPS assuming a particle density of 1 g.cm^{-3} .

^d Methacrolein consummation during the aqueous phase reaction.

^e SOA aqueous phase concentrations calculated using the SOA mass concentration determined by SMPS and the particles transmission efficiency evaluated by the nebulization of a NaCl aqueous solution at 100 mg.L^{-1} .

^f SOA yield calculated for each reaction time as the ratio of the SOA concentrations over the methacrolein consummation.

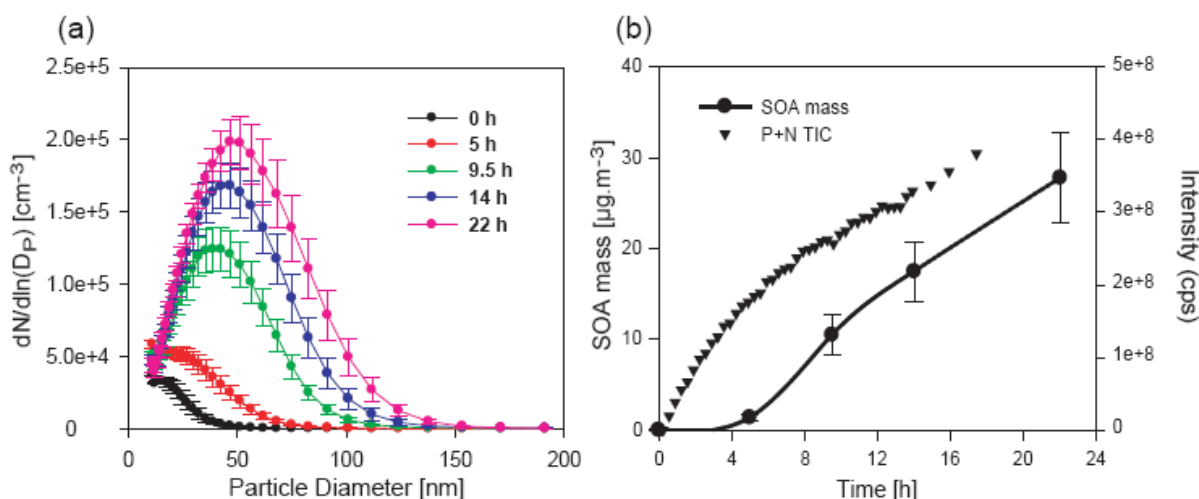


Figure 6. (a) Evolution of the particles size number distributions of the generated SOA as a function of reaction time during the aqueous phase OH-oxidation of methacrolein. SOA was generated using the experimental setup described in Figure 1. The particles number distributions of the generated SOA are an average of several distributions measured at the corresponding reaction times; the error bars represent the standard deviation of these averages. (b) Evolution of the SOA mass compared to the sum of the MS total ion current of the aqueous samples in the positive and the negative mode (P+N TIC) with the reaction time. The SOA mass are calculated using the SMPS data and assuming a particle density of $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

3.3 SOA mass yield and atmospheric implications

In order to determine the SOA mass yield, we evaluated first the particle losses in our experimental setup. This estimation was determined on the basis of four nebulization experiments of aqueous solutions containing NaCl at $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ using the experimental setup described in Figure 1. Although particles transmission efficiencies can slightly differ between organic and inorganic particles, NaCl was chosen to estimate the transmission efficiencies of the setup for two reasons: i) NaCl is exclusively in the particulate phase which is not the case for most of the organic species; ii) Na^+ and Cl^- can be quantified with high level of precision in both water and aerosol phases. The results have shown that the particles transmission efficiency from our system was only $11.3 \pm 2.5\%$. This low efficiency may be due to the experimental set up which contains a guard flask and a small mixing chamber, made of Teflon, which is highly electrostatic. Assuming the same loss for organic particles, we used this value to evaluate the SOA mass yield. In this kind of experiments, the determined yields depend on several experimental parameters such as the reactant concentrations and the reaction time. This yield was calculated at each reaction time as the ratio between the amount of SOA formed in milligram per liter of evaporated water and the consumed methacrolein in milligram per liter of evaporated water (Table 2). The obtained amount of SOA ($14\text{--}33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ for reaction times 9.5–22h) is in good agreement (within the uncertainties) with the values obtained by Michaud et al. (this issue) ($19\text{--}41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ for the same reaction times) who performed an independent calculation based on volatility measurements, and which does not integrate the particle transmission efficiencies of the setup. The mass yields estimated here depend on the reaction time but a global yield of 2–12% can be assessed (Table 2). This global yield is higher than the 1–4% mass yield of SOA formed through direct photooxidation of isoprene in the gas phase, and thus, it should enhance the total mass of

SOA formed from isoprene in the atmosphere. To evaluate more accurately the importance of these aqueous processes in SOA production in the troposphere, further works are still needed. In particular, the relevance of these processes has to be investigated considering methacrolein aqueous phase concentrations and reaction times consistent with those observed in cloud droplets.

4 Conclusion

This work reports an experimental study of the aqueous phase reaction of methacrolein with OH radicals, which is one of the major oxidant in the tropospheric aqueous phase. The fate of the obtained solutions was investigated upon water droplets evaporation. The aqueous phase reaction products were characterized using ESI-MS, ESI-MS/MS and HPLC-APCI-MS. Several low volatile compounds, such as oxalic acid and dihydroxymethacrylic acid, were formed along with other unidentified higher molecular weight multifunctional products. The HPLC-APCI-MS and the MS/MS analyses of the unidentified products associate them to multiple isomers containing carboxylic acids, oxo-carboxylic acids and hydroxy-carbonyls functions. They also show that some of these reaction products can be assimilated to oligomers. The time profiles of these products point out that their formation can involve radical mechanisms. The ability of these compounds to produce SOA upon water droplets evaporation was, for the first time to our knowledge, experimentally examined by nebulizing and drying the reaction samples, in order to simulate a cloud evaporation process. The results clearly showed a significant production of SOA. A clear evolution of the particle size distributions with the reaction time was obtained: an increase of the aerosol mass from $0.03 \mu\text{g.m}^{-3}$ to $27.8 \mu\text{g.m}^{-3}$, within 22 hours of reaction was observed. From these results, a SOA mass yield of 2 – 12% was determined. Our results have experimentally evidenced that cloud processes of methacrolein can produce, through photooxidation reactions, significant amounts of SOA. Finally, since methacrolein is one of the major oxidation products of isoprene, which is the main emitted VOC on the global scale, it can be anticipated that in-cloud processes can form significant amounts of SOA, which previously have not been taken into account for a global estimation of SOA atmospheric impacts. These SOA formation pathways should be further investigated to better understand the processes involved in the formation of low volatile products and the way they contribute to SOA formation. Moreover, in order to better evaluate the relevance of these processes in the production of SOA at a regional or global scale, further works are still needed, considering reaction conditions that compare to the real troposphere, in term of (i) reactants concentrations, (ii) aqueous phase reaction time, and (iii) composition of the clouds droplets (SVOCs and oxidants – such as NO_3 , Cl , SO_4^- –)

Acknowledgements

This study was funded by the French PN-LEFE-CHAT (Programme National-Les Enveloppes Fluides et l'Environnement-Chimie Atmosphérique.), by the Provence-Alpes-Côte-d'Azur Region, and by the French ERICHE network.

References

- Altieri, K. E., Carlton, A. G., Lim, H., Turpin, B. J. and Seitzinger, S. P.: Evidence for Oligomer Formation in Clouds: Reactions of Isoprene Oxidation Products. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 4956-4960, 2006.
- Altieri, K. E., Seitzinger, S. P., Carlton, A. G., Turpin, B. J., Klein, G. C. and Marshall, A. G.: Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry. *Atmos. Environ.*, 42, 1476-1490, 2008.
- Blando, J. D. and Turpin, B. J.: Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility, *Atmos. Environ.*, 34, 1623-1632, 2000.
- Carlton, A. G., Turpin, B. J., Lim, H., Altieri, K. E. and Seitzinger, S.: Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds. *Geophys. Res. Lett.*, 33, L06822/1-L06822/4, doi: 10.1029/2005GL025374, 2006.
- Carlton, A. G., Turpin, B. J., Altieri, K. E., Seitzinger, S., Reff, A., Lim, H. and Ervens, B.: Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments. *Atmos. Environ.*, 41, 7588-7602, 2007.
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M. O., Artaxo, P., Maenhaut, W.: Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene, *Science (Washington, DC, United States)*, 303, 1173-1176, 2004a
- Claeys, M., Wang, W., Ion, A. C., Kourtev, I., Gelencser, A. and Maenhaut, W.: Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide, *Atmos. Environ.*, 38, 4093-4098, 2004b.
- Dommen, J., Metzger, A., Duplissy, J., Kalberer, M., Alfarra, M. R., Gascho, A., Weingartner, E., Prevot, A. S. H., Verheggen, B. and Baltensperger, U.: Laboratory observation of oligomers in the aerosol from isoprene/NO_x photooxidation, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L13805/1-L13805/5, doi: 10.1029/2006GL026523, 2006.
- Dron, J., Eyglunet, G., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Wortham, H.: Carboxylic acid functional group analysis using constant neutral loss scanning-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 605(Aymoz, Jaffrezo et al.), 61-69, 2007.
- Edney, E. O., Kleindienst, T. E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Wang, W. and Claeys, M.: Formation of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/NO_x/SO₂/air mixtures and their detection in ambient PM_{2.5} samples collected in the eastern United States, *Atmos. Environ.*, 39, 5281-5289, 2005.
- Ervens, B., George, C., Williams, J. E., Buxton, G. V., Salmon, G. A., Bydder, M., Wilkinson, F., Dentener, F., Mirabel, P., Wolke, R., and Herrmann, H.: CAPRAM2.4 (MODAC mechanism): An extended and condensed tropospheric aqueous phase mechanism and its application, *J. Geophys. Res.*, 108(D14), 4426, doi:10.1029/2002JD002202, 2003.
- Ervens, B., Feingold, G., Frost, G. J., and Kreidenweis, S. M.: A modelling study of aqueous production of dicarboxylic acids, Part 1: Chemical pathways and organic mass production, *J. Geophys. Res.*, 109, D15205, doi:10.1029/2003JD004387, 2004a.
- Ervens, B., Feingold, G., Clegg, S. L., and Kreidenweis, S. M.: A modelling study of aqueous production of dicarboxylic acids, Part 2: Impact on cloud microphysics, *J. Geophys. Res.*, 109, D15206, doi:10.1029/2003JD004575, 2004b.

- Ervens, B., Carlton, A. G., Turpin, B. J., Altieri, K. E., Kreidenweis, S. M. and Feingold, G.: Secondary organic aerosol yields from cloud-processing of isoprene oxidation products, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L02816/1-L02816/5, doi: 10.1029/2007GL031828, 2008.
- Gelencser, A. and Varga, Z.: Evaluation of the atmospheric significance of multiphase reactions in atmospheric secondary organic aerosol formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2823-2831, 2005.
- Guzmán, M.I., Colussi, A.I. and Hoffmann, M.R.: Photoinduced oligomerization of aqueous pyruvic acid, *J. Phys. Chem. A*, 110, 3619–3626, 2006.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G. and Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: A review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053-1123, 2005.
- Kawamura, K. and Sakaguchi, F.: Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics. *J. Geophys. Res.*, 104, D3, 3501-3509, 1999.
- Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene Photooxidation. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1869-1877, 2006.
- Lee, W., Baasandorj, M., Stevens P. S. and Hites, R. A.: Monitoring OH-Initiated Oxidation Kinetics of Isoprene and Its Products Using Online Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1030-1036, 2005.
- Liao, H., Adams, P. J., Seinfeld, J. H., Mickley, L. J., and Jacob, D. J.: Interactions between tropospheric chemistry and aerosols in a unified GCM simulation, *J. Geophys. Res.*, 108(D1), 4001, doi:10.1029/2001JD001260, 2003.
- Lim H., Carlton A. G. and Turpin B. J.: Isoprene forms secondary organic aerosol through cloud processing: model simulations. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4441–4446, 2005.
- Liu, Y., El Haddad, I., Scarfoglierio, M., Nieto-Gligorovski, L., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Piquet-Varrault, B. and Monod, A.: In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions - part 1: aqueous phase photooxidation, submitted to *Atmospheric chemistry and physics*.
- Loeffler K. W., Koehler C. A., Paul N. M. and De Haan D. O.: Oligomer formation in evaporating aqueous glyoxal and methyl glyoxal solutions, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 6318–6323, 2006.
- Michaud, V., Sellegri K., Laj P., Villani V., Picard D., El Haddad I., Liu Y., Marchand N., and Monod A.: In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions-part 3: hygroscopic and volatility properties of the formed secondary organic aerosol. Submitted to *Atm. Chem. Phys. Disc.*, this issue.
- Monod, A., Chebbi, A., Durand-Jolibois, R. and Carlier, P.: Oxidation of methanol by hydroxyl radicals in aqueous solution under simulated cloud droplet conditions. *Atmos. Environ.*, 34, 5283-5294, 2000.
- Muller, J-F., Stavrou, T., Wallens, S., De Smedt, I., Van Roozendaal, M., Potosnak, M. J., Rinne, J., Munger, B., Goldstein, A. and Guenther, A. B.: Global isoprene emissions estimated using MEGAN, ECMWF analyses and a detailed canopy environment model. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1329-1341, 2008.
- Paulsen, D., Weingartner, E., Alfarra, M. R. and Baltensperger, U.: Volatility measurements of photochemically and nebulizer-generated organic aerosol particles. *J. Aerosol Sci.*, 37, 1025-1051, 2006.
- Poulain, L., Monod, A. and Wortham, H.: Development of a new on-line mass spectrometer to study the reactivity of soluble organic compounds in the aqueous phase under tropospheric conditions: Application to OH-oxidation of N-methylpyrrolidone. *J. Photochem. Photobio. A-Chem.*, 187, 10-23, 2007.

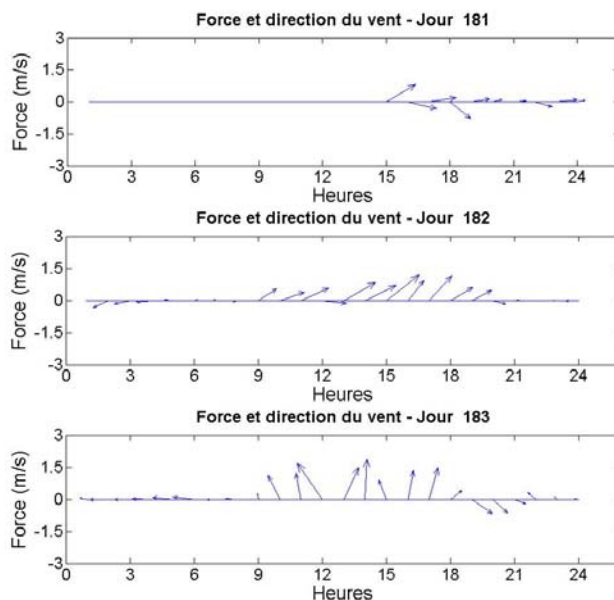
Sempere, R. and Kawamura, K.: Low molecular weight dicarboxylic acids and related polar compounds in the remote marine rain samples collected from western Pacific. *Atmos. Environ.*, 30, 1609-1619, 1996.

Sokal, R. R. and Rohlf, F. J.: *Biometry*, 2 ed., Freeman: New York, 1981.

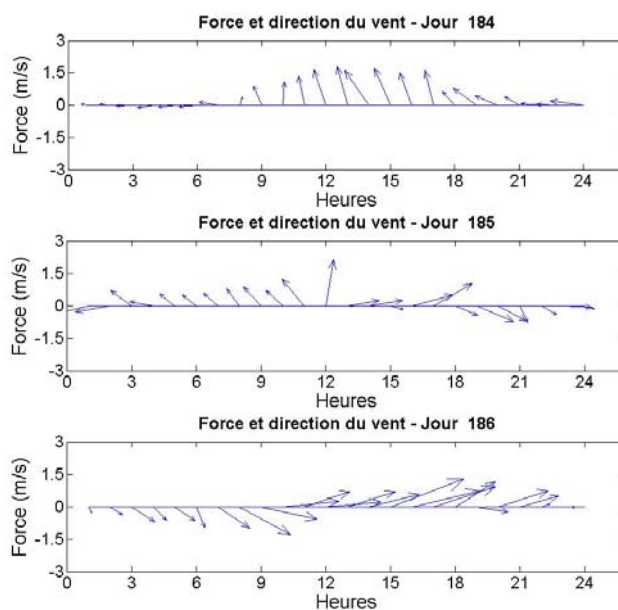
Surratt, J. D., Murphy, S. M., Kroll, J. H., Ng, N. L., Hildebrandt, L., Sorooshian, A., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from the Photooxidation of Isoprene, *J. Phys. Chem. A*, 110, 9665-9690, 2006.

van Pinxteren, D., Plewka, A., Hofmann, D., Mueller, K.; Kramberger, H., Svrčina, B., Baechmann, K., Jaeschke, W., Mertes, S., Collett, J. L. and Herrmann, H.: Schmucke hill cap cloud and valley stations aerosol characterisation during FEBUKO (II): Organic compounds, *Atmos. Environ.*, 39, 4305-4320, 2005.

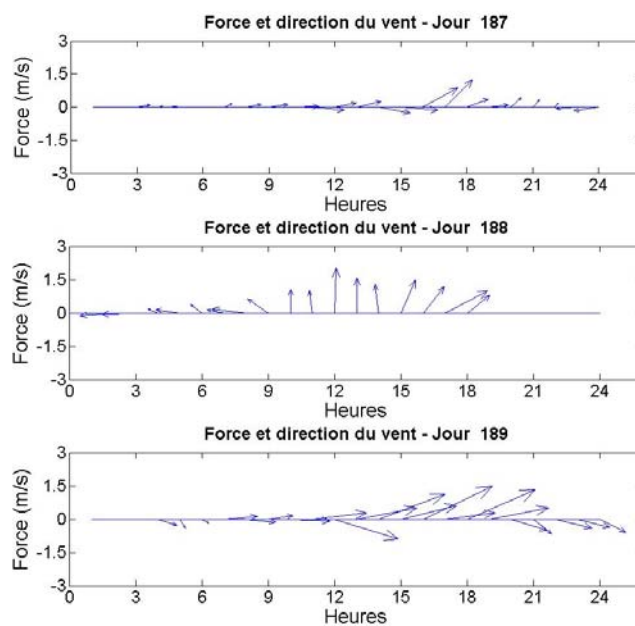
Annexe 3 : Données du vent local lors de la campagne FORMES Marseille (Force et direction du vent journée par journée)



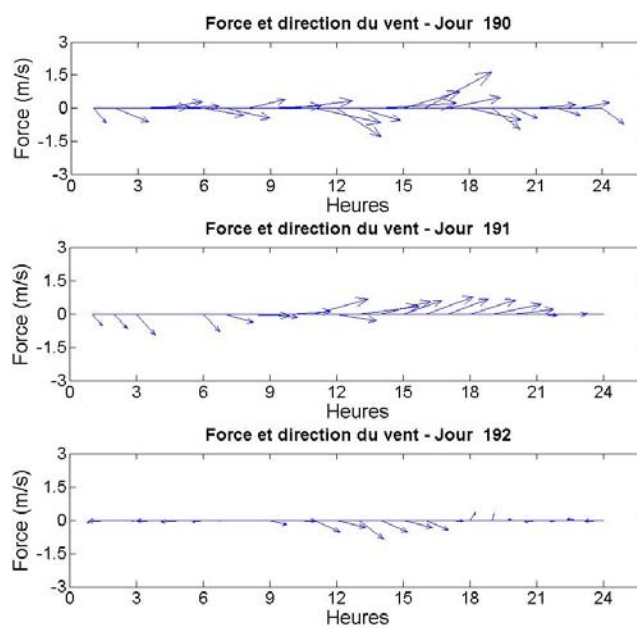
Direction et force du vent local du 29 au 1 juillet.



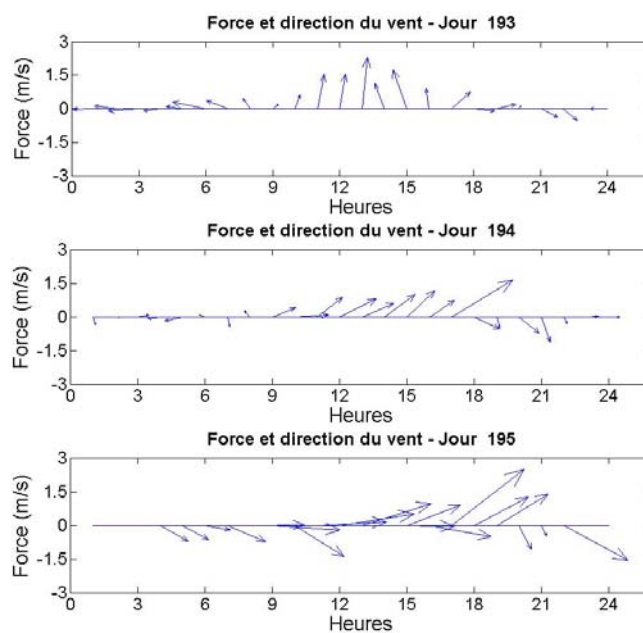
Direction et force du vent local du 2 au 4 juillet



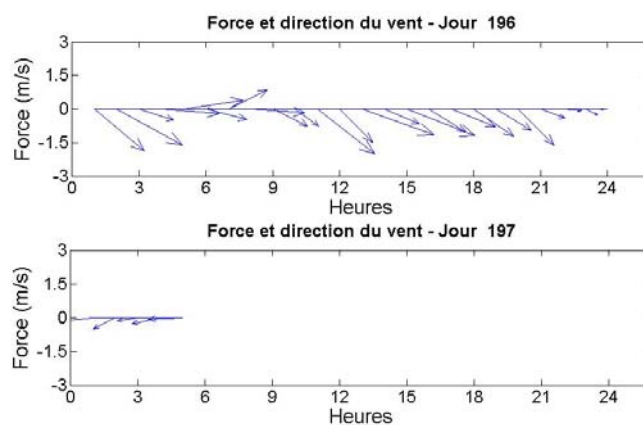
Direction et force du vent local du 5 au 7 juillet



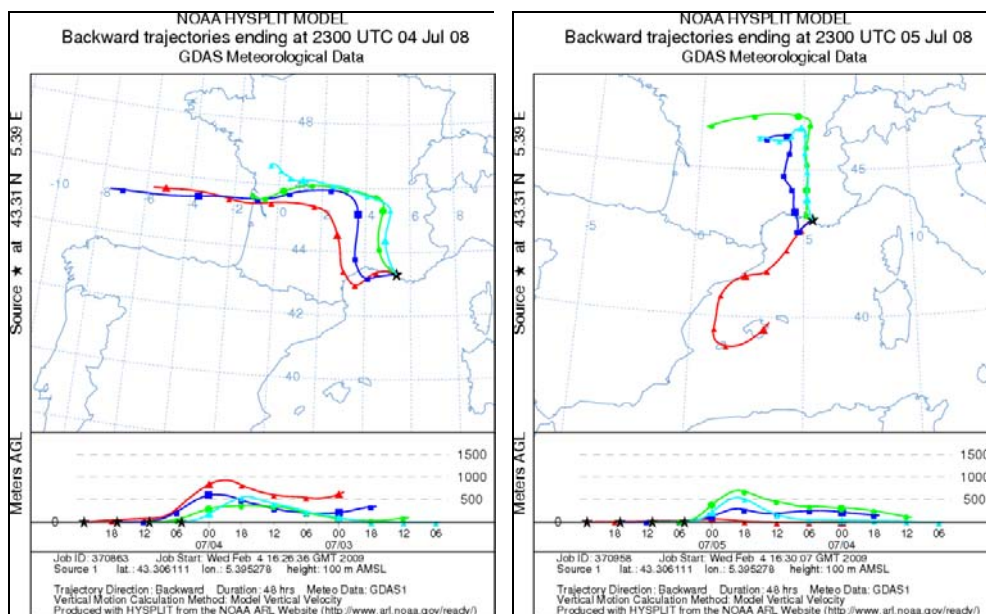
Direction et force du vent local du 8 au 10 juillet



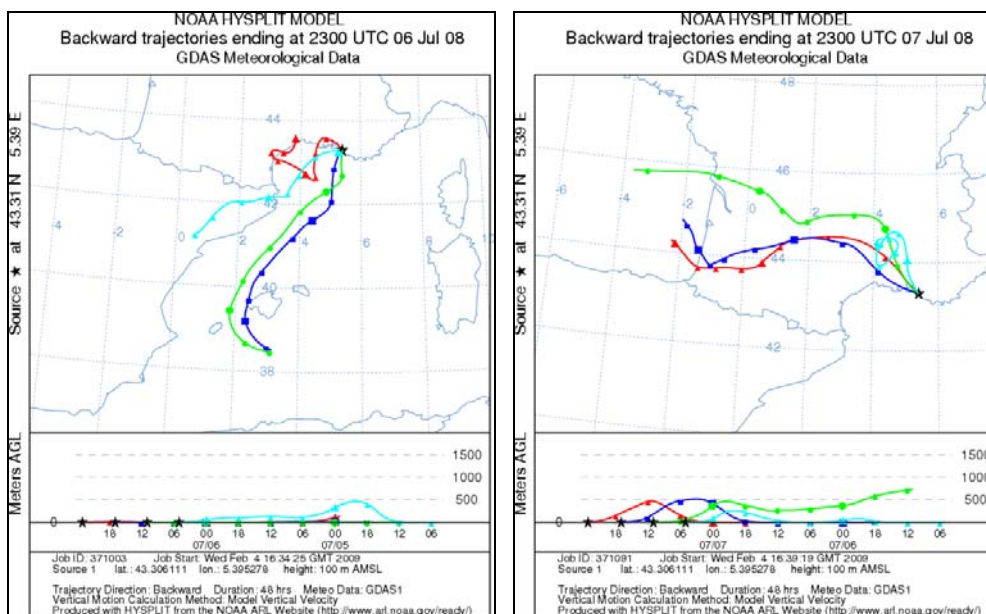
Direction et force du vent local du 11 au 13 juillet



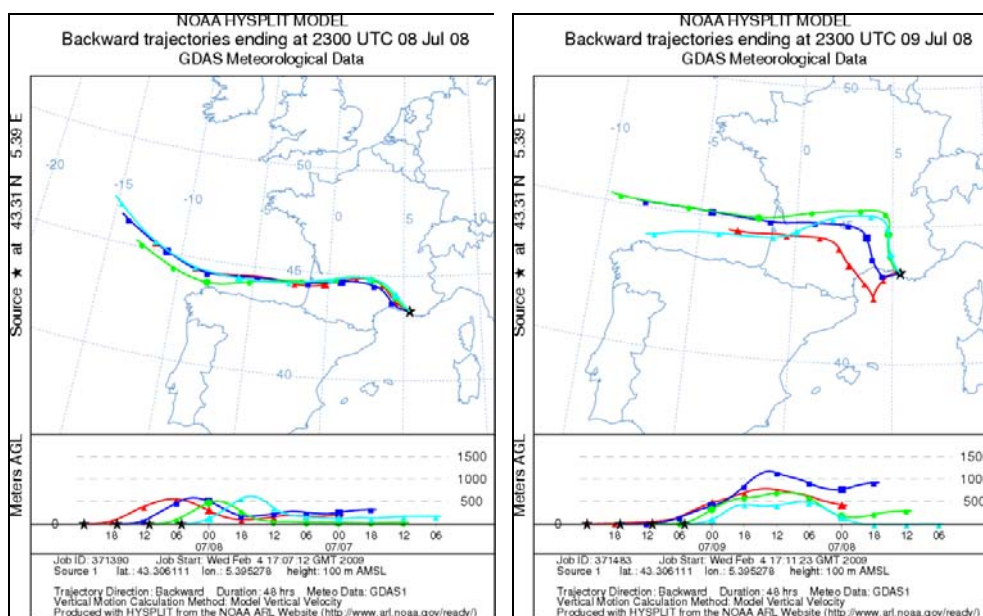
Direction et force du vent local du 14 au 15 juillet



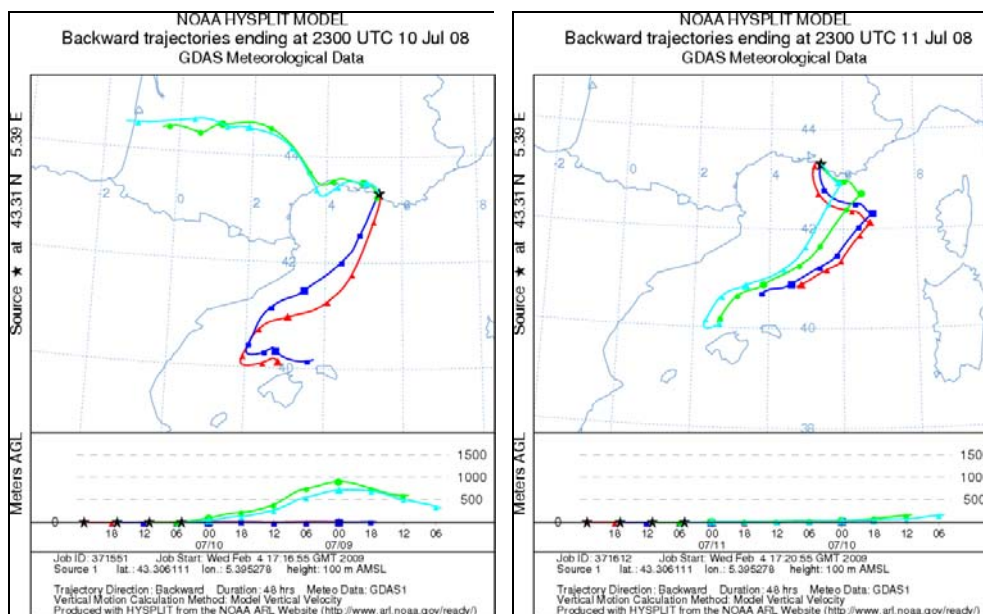
Rétrotrajectoires du 4 et du 5 juillet 2008



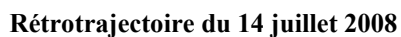
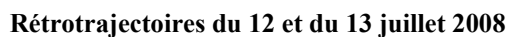
Rétrotrajectoires du 6 et du 7 juillet 2008



Rétrotrajectoires du 8 et du 9 juillet 2008



Rétrotrajectoires du 10 et du 11 juillet 2008



Etude des propriétés hygroscopiques des aérosols atmosphériques.

Les particules d'aérosols jouent un rôle prépondérant sur le climat de la Terre, notamment à travers l'absorption et la diffusion du rayonnement solaire. L'hygroscopicité de ces particules est un paramètre important qui décrit leur capacité à augmenter leurs diamètres par condensation de vapeur d'eau en fonction de l'humidité relative. Ce travail a pour but d'étudier l'hygroscopicité des particules atmosphériques grâce à un système HTDMA développé au laboratoire. Notre travail s'articule autour de mesures réalisées en zone source (Marseille, Grenoble) et en zone de fond (puy de Dôme, 1465m). L'hygroscopicité mesurée sur ces sites est globalement plus importante en zone de fond qu'en zone source. Cette information, appuyée par nos mesures en laboratoire, met en évidence l'impact du phénomène de "vieillissement" de l'aérosol sur son hygroscopicité par condensation de composés volatils à sa surface, ou par formation de composés secondaires par réaction en phase aqueuse en nuage. La spécificité de cette étude est également due au couplage des propriétés hygroscopiques avec la composition chimique des aérosols mesurée par AMS. Ce couplage nous a permis de montrer, grâce à la théorie ZSR, que l'hygroscopicité de l'aérosol pouvait être calculée à partir de la connaissance de sa composition chimique, avec une précision de l'ordre de 5% en moyenne, en prenant en compte l'état de mélange de l'aérosol. Enfin, nos résultats montrent que l'aérosol est toujours présent sous forme de mélange externe, ce qui constitue une information importante pour évaluer l'impact radiatif (direct ou indirect) de l'aérosol.

Mots-clés : aérosol, HTDMA, hygroscopicité, volatilité, AMS, chimie, vieillissement, état de mélange.

Study of the hygroscopic properties of the atmospheric aerosols.

Aerosol particles play a dominant role in the earth's climate, especially through absorption and diffusion of the solar radiation. The hygroscopicity of these particles is an important parameter which describes their capacity to increase their diameters by water condensation according to the relative humidity. The purpose of this work is to study the hygroscopicity of the atmospheric particles with a HTDMA developed at the laboratory. Our work is based on measurements carried out in source areas (Marseille, Grenoble) and in a background area (puy de Dôme, 1465m). Generally, the measured hygroscopicity is more important in the background area than in the source areas. This information, supported by our laboratory measurements, highlights the impact of the "aerosol ageing" phenomenon on its hygroscopicity by condensation of volatile compounds on their surface, or by formation of secondary compounds in aqueous-phase reactions in cloud. The specificity of this study is also the coupling of the hygroscopicity properties with the aerosols chemical composition measured by AMS. This coupling allows us to show, with the ZSR theory, that the aerosol hygroscopicity could be calculated from its chemical composition, with an average precision of about 5%, when the aerosol mixing state is taken into account. Finally, our results show that the aerosol is always present as an external mixture, which constitutes an important information to evaluate the aerosol radiative impact (direct or indirect).

Keywords: aerosol, HTDMA, hygroscopicity, volatility, AMS, chemistry, ageing, mixing state.